



**VÍZBEN ROSSZUL OLDÓDÓ KARBONÁTOK
HOMOGÉNKATALITIKUS HIDROGÉNEZÉSE
ÁTMENETIFÉM-KOMPLEXEKKEL**

Doktori (PhD) értekezés

Jószai István

Debreceni Egyetem
Természettudományi Kar
Debrecen, 2007



**VÍZBEN ROSSZUL OLDÓDÓ KARBONÁTOK
HOMOGÉNKATALITIKUS HIDROGÉNEZÉSE
ÁTMENETIFÉM-KOMPLEXEKKEL**

Doktori (PhD) értekezés

Jószai István

Témavezető: Dr. Joó Ferenc egyetemi tanár

Debreceni Egyetem
Természettudományi Kar
Debrecen, 2007

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, 2007.

a jelölt aláírása

Tanúsítom, hogy Jószai István doktorjelölt 2001–2004 között a fent megnevezett Doktori Iskola Reakciókinetika és Katalízis programjának keretében irányításommal végezte munkáját. Az értekezésben foglalt eredményekhez a jelölt önálló alkotó tevékenységével meghatározóan hozzájárult. Az értekezés elfogadását javaslom.

Debrecen, 2007.

a témavezető aláírása

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Hálámat szeretném kifejezni témavezetőmnek, Dr. Joó Ferenc egyetemi tanárnak, hogy irányításával lehetőségem nyílt részt venni abban a kutatómunkában, amit a Fizikai Kémiai Tanszéken végezhettem. Köszönöm neki mindazokon az értékes szakmai tanácsokon és útmutatásokon túlmenően humánusságát is, amelyekkel tevékenységemet folyamatosan támogatta.

Külön szeretnék köszönetet mondani Dr. Elek Jánosnak a munkám során nyújtott sokoldalú segítségéért, különös tekintettel a kezdeti munkálataim alatt tanúsított türelmére és segítőkészségére.

Köszönet illeti Papp Gábort, Horváth Henriettát, Dr. Kovács Józsefet és Dr. Nádasdi Leventét a kutatásaim idején nyújtott segítségükért. Továbbá köszönöm Dr. Novákné Dr. Papp Évának, Fekete Mariann-nak, Dr. Csabai Péternek és Varga Ildikónak a segítőkészségét és közvetlenségét, amelyekkel munkám során a szakmai támogatás mellett nyugodt és baráti légkört teremtettek.

Köszönettel tartozom a Fizikai Kémiai Tanszék összes oktató és nem oktató munkatársainak, amiért kezdettől fogva barátsággal fordultak felém.

Szeretnék köszönetet mondani a Debreceni Egyetem Orvos- és Egészségtudományi Centrum Nukleáris Medicina Intézetének dolgozóinak, akik bátorításukkal segítettek az értekezés megírása alatt.

Végül, de nem utolsósorban köszönöm szüleimnek szeretetüket és a hosszú éveken át nyújtott támogatásukat. Feleségemnek, Józai Viktóriának egyaránt hálás vagyok szakmai tanácsaiért és gyakorlati segítségéért, emellett nagyon sokat jelentett a nyugodt és kiegyensúlyozott családi háttér, amelyről mindvégig gondoskodott.

TARTALOMJEGYZÉK

1. BEVEZETÉS.....	1
2. IRODALMI ELŐZMÉNYEK.....	5
2.1. A szén-dioxid a vegyipar ígéretes, alternatív szénforrása.....	5
2.2. A CO ₂ katalitikus aktiválása kémiai megkötése érdekében	6
2.3. A homogén és a heterogén katalízis szerepe a CO ₂ hidrogénezésében.....	8
2.4. A szén-dioxid homogénkatalitikus redukálása hangyasavvá	10
2.5. Az átmenetifém-komplexek kölcsönhatása a szén-dioxiddal	12
2.5.1. A CO ₂ közvetlen koordinálódása a fémcentrumhoz.....	12
2.5.2. Karbonáto-komplexek képződése vizes oldatokban.....	16
2.5.3. A CO ₂ beékelődése a hidridokomplexek fém-hidrogén kötésébe	18
2.5.4. A szén-dioxid koordinációjának vizsgálati módszerei	19
2.6. A hangyasav képződésének mechanizmusai.....	21
2.6.1. Hidrogénezés a CO ₂ normális beékelődésével az M–H kötésbe.....	22
2.6.2. Hangyasavképződés hidridtranszferen keresztül.....	24
2.6.3. A karbonáto-komplexek szerepe a CO ₂ redukciójában	24
2.6.4. A szén-dioxid hidrogénezésének mechanizmusa bázisok hatására.....	26
2.7. A CO ₂ homogénkatalitikus redukciója különböző reakcióközegben.....	26
2.7.1. A szén-dioxid hidrogénezése szerves oldószerekben.....	27
2.7.2. Hangyasavképződés szuperkritikus szén-dioxidban	31
2.7.3. A CO ₂ redukciója vizes közegben	33
2.8. Karbonátok hidrogénezése átmenetifém-komplexekkel	35
3. KÍSÉRLETI ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK.....	37
3.1. A vizsgálatok során alkalmazott vegyszerek	37
3.2. A katalitikus folyamatok kivitelezésére használt kísérleti technikák.....	39
3.3. A reakciótermékek azonosítására és mennyiségi meghatározására alkalmazott kromatográfiás módszerek.....	41
3.4. UV-VIS spektrofotometriás mérések a CaCO ₃ hidrogénezés reakciómechanizmusának felderítésére.....	42

4. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK.....	43
4.1. A CaCO_3 vizes szuszpenziójának hidrogénezése átmenetifém-foszfin komplexekkel	43
4.1.1 A $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ aktivitása a kalcium-karbonát redukciójában	46
4.1.1.1. A katalitikus rendszer paramétereinek optimalizálása.....	46
4.1.1.2. Bázikus anyagok hatása a hidrogénezés sebességére	53
4.1.1.3. A reakciótermék koncentrációjának változása az idővel.....	56
4.1.1.4. A kalcium-karbonát nagy nyomású redukciója	60
4.1.2. A CaCO_3 $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ által katalizált hidrogénezése	67
4.2. A bázisos magnézium-karbonát és a dolomit katalitikus átalakítása formiátokká	72
4.2.1. A $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ komplex hatékonysága a $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ és a bázisos MgCO_3 redukciójában	73
4.2.2. A bázisos magnézium-karbonát és a dolomit vizes szuszpenzióinak hidrogénezése $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ katalizátor segítségével.....	78
4.3. További vízben rosszul oldódó karbonátok hidrogénezése ródiium(I)-mtppps komplexszel.....	80
4.4. A $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ és a $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ katalizátorokkal elérhető hatékony homogénkatalitikus rendszerek	81
4.5. A kalcium-karbonát redukciója alternatív hidrogénforrásokkal	83
4.5.1. Polimetil-hidrosziloxánnal végzett hidrogénezés a $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ katalizátor hatására.....	83
4.5.2. A PMHS alkalmazása a CaCO_3 $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ komplexszel katalizált átalakulásában.....	89
4.5.3. A nátrium-hipofoszfít redukáló hatásának tanulmányozása a kalcium-karbonát hidrogénezésében	90
4.6. A ciklohexén katalitikus hidrokarboxilezése a hangyasav aktív közreműködésével vizes kétfázisú rendszerekben	93
4.7. A karbonátok hidrogénezésének lehetséges reakcióútjai	97
4.7.1. UV-VIS spektrofotometriás mérések.....	98
4.7.2. A karbonátok homogénkatalitikus hidrogénezésére ajánlott mechanizmus.....	101
5. ÖSSZEFOGLALÁS	103
6. SUMMARY	107
7. IRODALOMJEGYZÉK	111

Az értekezésben előforduló rövidítések magyarázata

bpy	2,2'-bipiridil
^t Bu	<i>terc</i> -butil
COD	1,5-ciklooktadién
Cp	η^5 -pentametil-ciklopentadienil
Cy	ciklohexil
DBU	1,8-diazabiciklo(5.4.0)undec-7-én
dcpe	1,2-bisz(diciklohexil-foszfino)etán
dcpp	1,3-bisz(diciklohexil-foszfino)propán
DHPhen	4,7-dihidroxi-1,10-fenantrolin
diars	<i>o</i> -fenilén-bisz(dimetilarzin)
DMF	dimetil-formamid
dmg	dimetil-glioxim
dmpe	1,2-bisz(dimetil-foszfino)etán
DMSO	dimetil-szulfoxid
dppb	1,3-bisz(difenil-foszfino)bután
dppe	1,3-bisz(difenil-foszfino)etán
dppe ts	1,3-bisz(difenil-foszfino)etán tetra-szulfonált
dppm	1,3-bisz(difenil-foszfino)metán
dppp	1,3-bisz(difenil-foszfino)propán
dppps	1,3-bisz(difenil-foszfino)propán tetra-szulfonált
EDTA	etiléndiamin-tetraecetsav
EtOH	etanol
htppnol	N, N, N'-trisz-(2-piridilmetil)-1,3-aminopropán-2-ol
ICI	Imperial Chemical Industries
K _s	ionszorzat
L	ligandum
M	fématom
Me	metil
MeCN	acetonitril
MeOH	metanol
Mept ⁺ I ⁻	1-metil-1,3,5-triaza-7-foszfaadamantán-jodid
mtppms	meta-szulfofenil-difenil-foszfin
mtppts	trisz-meta-szulfofenil-foszfin

n	anyagmennyiség
nbd	2,5-norbornadién
Ph	fenil
PMe ₃	trimetil-foszfín
PMHS	polimetil-hidrosziloxán
η^2 -P-O	Cy ₂ PCH ₂ CH ₂ OCH ₃
PPh ₃	trifenil-foszfín
ppm	egymilliomod rész
pta	1,3,5-triaza-7-foszfadamanantán
R	alkil
scCO ₂	szuperkritikus szén-dioxid
t	idő
T	hőmérséklet
tcoa	1,5,8,12,15,19,22,26-oktaazatriciklo-[17.9.2,2 ^{5,15}]dotriakontán
TEA	triethyl-amin
THF	tetrahidrofurán
TMEDA	N,N,N',N'-tetrametiletiléndiamin
TOF	óránkénti katalitikus ciklusszám (<i>turnover frequency</i>): az 1 mól katalizátoron 1 óra alatt képződött reakciótermék mennyisége
TON	katalitikus ciklusszám (<i>turnover number</i>): az 1 mól katalizátoron képződött reakciótermék mennyisége

1. BEVEZETÉS

A fotoszintézist elősegítő magnéziumtartalmú klorofill hatékonyan használja fel a Nap energiáját a szén-dioxid megkötéséhez. A termékként képződő szénhidrátok többek között katalitikus reakciók eredménye, amelyek természetes körülmények között zajlanak, miközben az enyhe reakció feltételek mellett a környezetünkben általánosan megtalálható víz fontos szerephez jut. A földi életet megalapozó folyamat laboratóriumi adaptációjával nem egy ízben próbálkoztak már, miközben a szén-dioxid aktiválására irányuló többi módszerrel egyetemben azonos célt tűztek ki maguk elé.^[1,2] Nevezetesen a CO₂ megkötésével egy olyan kimeríthetetlen szénforrás birtokába juthatunk, ami teljes mértékben függetleníteni képes az emberiséget a rohamosan fogyó fosszilis tüzelőanyagoktól, melyek jelenleg a civilizációnk folyamatosan növekvő anyag- és energiaszükségleteit fedezik.

A természetben végbemenő bonyolult kölcsönhatásokat nem könnyű megvalósítani a kémcsövekben, ezért rendszerint egyszerűbb rendszereket fejlesztenek ki a CO₂ mesterséges átalakítása érdekében. E tekintetben az elmúlt évtizedekben az átmenetifémek vegyületei által elősegített homogénkatalitikus folyamatok kerültek kiemelt helyzetbe, köszönhetően az előbbiek ama képességének, hogy meglehetősen hatékonyan aktiválják a kis molekulákat.^[3] A hidrogénezési reakciók során pedig különösen érvényesül ez az adottságuk, hiszen itt nemcsak a szén-dioxid, hanem egyben a H₂ is kölcsönhatásba lép az említett katalizátorokkal.

A CO₂ katalitikus redukciója igazán vonzó megoldást nyújtana akár a nem megújuló energiahordozók ésszerű felhasználásában is, figyelembe véve azoknak az anyagoknak a széleskörű ipari alkalmazhatóságát, melyek a hidrogénezések eredményeként képződnek. Ennek köszönhetően kiterjedt kutatások folynak olyan hatékony rendszerek kiépítésére, amelyekkel nagy reakciósebesség és hozam érhető el. Ez utóbbi kritériumok mellé jelentős szelektivitás is párosul a homogénkatalitikus hidrogénezés során, ha megfelelő katalizátorokat használunk. Leghatékonyabbnak a platinafémek komplex vegyületei bizonyultak, amelyek az ideális reakció körülmények megválasztásával jelentős hangyasavképződést biztosítanak, ami a vizes közegű folyamatok fő termékeként tekinthető.

A homogénkatalitikus rendszerek kifejlesztése alapvetően három feladatkört céloz meg. A legfontosabb ezek közül magának a katalizátornak a kiépítése, illetve

szintézise, ami figyelembe véve a hatékonyságával szemben támasztott magas elvárásokat, nem egyszerű feladat annál is inkább, mert általában nincs egy jól bevált irányelv azok megtervezésében, ezért ez legtöbbször a már meglevő tapasztalatokra épül vagy intuitív módon történik. A kialakított kémiai anyag működési elve, azaz a reakció mechanizmusában betöltött szerepe fontos információt hordozhat a további, hatékonyabb katalizátorok létrehozására nézve. Végül a hidrogénezés körülményeinek optimalizálásával lehet megtalálni azt az ideális rendszert, amellyel az adott katalitikusan aktív vegyület hatására a legnagyobb reakcióhozam érhető el.

A szén-dioxid vizes közegű hidrogénezésével egy olyan környezetbarát folyamat valósul meg, amelyben hasonlóan a fotoszintézishez, több természetes anyag vesz részt. Eközben a CO_2 fizikailag oldott állapotban vagy kémiailag kötötten, karbonátok alakjában van jelen, amelyek közül a katalízis szempontjából a hidrogén-karbonátok jelentik az elsődleges szubsztrátumot. Tulajdonképpen az eddigi kutatásokra támaszkodva mondható el, hogy ez utóbbiak táplálják a reakciótermék képződését. Egyben a folyamat termodinamikai paramétereire kiható bázikus anyagok sebességnövelő hatása is, részben a közeg pH értékének növelésében keresendő, amivel a CO_2 hidratációs egyensúlya a karbonátok kialakulása felé tolódik el. A NaHCO_3 oldatainak hidrogénezése pedig talán egyértelmű bizonyítéka a fentieknek, hiszen a pusztán szén-dioxidot tartalmazó rendszer jelentősen elmarad az előbbi hatékonyságától.^[4]

Ugyanakkor a CaCO_3 is jól oldódik vízben szén-dioxid hatására, amivel a hidrogénezés számára hozzáférhető HCO_3^- termelődik. A mészkő vizes szuszpenziójának ilyenfajta viselkedése magyarázza, miképpen vehet részt ez a szilárd anyag ebben az oldatreakcióban. A kalcium-karbonát, mint bázikus anyag hatását, először Joó és kutatócsoportja vizsgálta a CO_2 hidrogénezésében, miközben kiderült, hogy a CaCO_3 maga is szubsztrátumként funkcionál. Bár a folyamat sebessége és a reakcióhozam meglehetősen elmarad a más, vizes rendszerekben tapasztalt értékektől annak ellenére, hogy az alkalmazott $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtpmps})_2\}_2]$, $[\text{RhCl}(\text{mtpmps})_3]$ és $[\text{RuCl}_2(\text{pta})_4]$ komplexek mérsékelten aktív katalizátoroknak tekinthetők a hidrogén-karbonátok redukálásában. A fenti vegyületek közül a ruténium-mtpmps származék nyert jelentősebb figyelmet a mészkő hidrogénezésének tanulmányozásakor, mivel valamivel nagyobb aktivitást mutatott, mint a többi komplex az előzetes vizsgálatok alkalmával.^[4]

A fentiekben tárgyalt hidrogénezési folyamat kitűnő példája azoknak a katalitikus átalakításoknak, amelyek segítségével a természetben, nagy mennyiségben hozzáférhető alapanyagokból, mint jelen esetben a mészkő és a szén-dioxid, értékes vegyületet állíthatunk elő, ráadásul egyszerű vizes oldatban. Ez a lehetőség motivált abban, hogy kutatásainkat ebben az irányban végezzük, figyelembe véve a homogén katalízis kiemelkedő jelentőségét is. A CaCO_3 hidrogénezésében eddig elért eredmények folytatásaként a $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ és a $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ komplexekkel alkotott rendszerek katalitikus viselkedésének tanulmányozását tűztük ki célul, tekintettel az ilyen irányú részletes vizsgálatok hiányára. Ugyanakkor a Ru(II) komplexnek a NaHCO_3 hidrogénezésében kifejtett aktivitásának mélyreható ismerete miatt,^[4] ebben a munkában a $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ -al végrehajtott kísérletek dominálnak. Ezzel együtt a ruténium-vegyülettel végzett összehasonlító vizsgálatok párhuzamot hivatottak vonni a két homogén katalizátor hatékonysága között.

Kutatásaink további tárgyát a CaCO_3 hidrogénezését biztosító katalitikus rendszer optimalizálása képezte, bízva abban, hogy a reakció körülmények szisztematikus módosításával az eddig tapasztalt kis reakciósebesség és hozam jelentősen javul.

Ebben a munkában olyan vízben rosszul oldódó karbonátok hidrogénezését is terveztük, mint a magnézium-karbonát vagy a dolomit, amelyeknek a mészkőhöz hasonlóan óriási forrásai találhatók a Földön.

Bár a $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ komplex hatása a hidrogén-karbonátok hidrogénezésében jól ismert, így a vele rokon $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ jelentősége is hasonlóságot mutathat, mégis az utóbbi szerepének tisztázása a CaCO_3 hidrogénezésének mechanizmusában ugyanolyan fontos feladatnak tűnik.

A homogén katalízis köztudott hiányossága a reakciótermékek körülményes elválasztása, illetve a katalitikusan aktív anyagok regenerálhatóságának nehézsége. A hidrogénezési reakciókból kapott formiátok esetleges további felhasználásával ezt a problémát szerettük volna némiképp orvosolni, lehetőleg a belőlük kapható hangyasav telítetlen szénhidrogénekre való addíciójával kétfázisú vizes rendszerben, ami végső soron a CO_2 molekula $\text{C}=\text{C}$ kötésbe való közvetett beékelődését jelentené.

A nemesfém-tartalmú katalizátorok újrahasznosítása mellett a drága H_2 gáz kiváltása egyéb redukálószerre tovább csökkentené a hidrogénezés költségeit.

Ennek érdekében olyan alternatív hidrogénforrásokat szeretnénk találni, amelyekkel elfogadható hatékonysággal végezhető el a karbonátok redukciója.

2. IRODALMI ELŐZMÉNYEK

2.1. A szén-dioxid a vegyipar ígéretes, alternatív szénforrása

Napjainkban a világszerte előállított vegyipari termékek száma 20-30 ezerre tehető. A túlnyomó részben szénalapú vegyületeket kizárólag fosszilis anyagokból kapják. A földgáz, a kőolaj és a kőszén még elegendő mennyiségben állnak rendelkezésre, azonban az egyre növekvő emberi igények a közeljövőben minden bizonnyal kimerítik majd ezeket a páratlan nyersanyagokat. Mindezek tudatában már az 1970-es évek elejétől nagy lendületet vett az alternatív szénforrások felkutatása. E tekintetben a szén-dioxidot kezdettől fogva kitüntető figyelem övezte, mivel a természet hatékonyan hasznosítja a fotoszintézis során.

Földünkön gyakorlati szempontokból kimeríthetetlen mennyiségű CO_2 található szabad alakban vagy kémiaiilag kötötten: mészkő (CaCO_3) és dolomit ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) formájában.^[5] Emellett az iparosodás kezdetétől egyre több antropogén eredetű szén-dioxid is képződik, ami elsősorban a fosszilis tüzelőanyagok égetéséből származik. Ennek következményeként a légkör CO_2 tartalma 31%-al nőtt az elmúlt 250 év alatt és egyes becslések szerint a mai 368 ppm értékről fokozatosan elérheti az 550 ppm koncentrációt a következő század elejére. Mára bizonyossá vált, hogy a természetes folyamatok nem képesek megkötni ilyen ütemben a szén-dioxidot, így az atmoszférában való gyors felhalmozódása meghatározó mértékkel járul hozzá az üvegházhatás fokozódásához. Az utóbbi elkerülése érdekében napjainkban nemzetközi összefogás keretében tesznek kísérletet a CO_2 kibocsátás csökkentésére: a Kyoto Protokoll elfogadásával szeretnék elejét venni egy globális környezeti katasztrófának. Ennek megvalósítása leginkább az elsődleges energiahordozók ésszerű hasznosítása esetén járhat sikerrel, valamint ha nagyobb szerepet kapnak a nem fosszilis és a megújuló energiaforrások.^[6]

A fentiekből következik, hogy a szén-dioxid nemcsak gazdasági, hanem környezetvédelmi megfontolásokból is vonzó nyersanyag lehet a vegyipar számára. Alternatív szénforrásként valóban kivételes lehetőségei vannak, viszont el kell ismerni, hogy a CO_2 kémiai megkötése hasznos termékekké belátható időn belül csak kis mértékben járulhat hozzá légköri koncentrációjának csökkenéséhez. Ez egyrészt azzal magyarázható, hogy kevés szén-dioxidból kapható termékre van jelentős kereslet, másrészt a szintézisükhöz szükséges energia jelenlegi előállítási

módja is CO_2 képződést von maga után. Ennek ellenére ez a törekvés egyértelműen helyes lépésnek tekinthető a globális felmelegedés megfékezése felé.

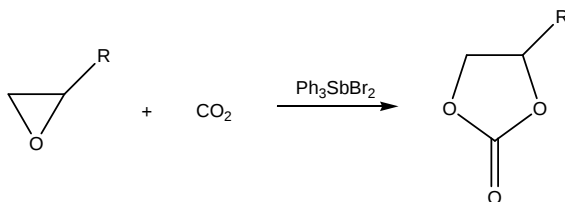
Jelenleg a CO_2 ipari szükségleteinek döntő hányadát az ammónia- és a hidrogéngyártás biztosítja, melyek során a metán és a víz kölcsönhatásából melléktermékként képződik a szén-dioxid. Ugyanakkor az emberi tevékenységből származó CO_2 teljes mennyiségének alig 0,7-1,0%-át hasznosítják, amiből mindössze 0,1% jut a vegyiparra.^[7] A szén-dioxid kémiai alkalmazása közé elsősorban a karbamid és a metanol gyártása sorolható, de számottevő az észterek, a laktonok, az aminoalkoholok, a karbamátok, a karbamid származékok, a poliuretánok és a polikarbonátok szintézise is. Fizikai tulajdonságai miatt jelentős mennyiséget használnak a kimerülőben lévő kőolaj kutak további kiaknázásához és az élelmiszeriparban. Mindeközben az ipari folyamatok során keletkezett CO_2 csaknem teljes része továbbra sem kívánt termék és egyszerűen a légkörbe bocsátják, amivel évente csaknem $7 \cdot 10^9$ t antropogén eredetű szén kerül a környezetbe.^[8]

A nagy mennyiségben és koncentrált formában rendelkezésre álló olcsó szén-dioxid fizikai és kémiai tulajdonságaiból kifolyólag mind biztonsági, mind tárolási és kezelési szempontokból is ideális szénforrásnak tekinthető, ellentétben a vegyiparban jelenleg domináló toxikus C_1 építőelemekkel, mint a foszgén és a szén-monoxid.^[9]

2.2. A CO_2 katalitikus aktiválása kémiai megkötése érdekében

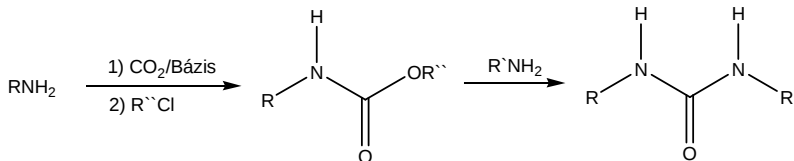
A szén-dioxid széleskörű szintetikus felhasználása egyelőre várat magára, ami elsősorban alacsony reakcióképességének tulajdonítható. Termodinamikai stabilitása és kinetikai inertsége a molekula linearitásából és a kettős kötések nagy kötési energiáiból adódnak. Normális körülmények között a CO_2 csak aktív reagenssel lép kölcsönhatásba, egyébként magas hőmérséklet és nyomás szükséges a kémiai átalakuláshoz.^[8] Az utóbbi évtizedektől kezdve intenzív kutatások folynak a szén-dioxid kémiai megkötésének irányába, melyek eredményeként közvetlenül vagy valamilyen köztiterméken keresztül értékes anyagokat kaphatunk. A kidolgozott kémiai-, biokémiai-, elektro- és fotoredukciós módszerek minden esetben magukban foglalják a CO_2 aktiválását.^[10] Ez utóbbit az elektrokémiai^[11] és a fotokémiai^[12] reakciók során az elektrontranszfer folyamatok, míg a szén-dioxid biokémiai megkötésénél az enzimek váltják ki,^[13] de az ultrahang éppúgy szolgálhat a CO_2 reakciókészségének fokozására.^[14]

A kémiai módszerek közül a katalízis biztosítja egyedül a nagy aktiválási energiákkal jellemezhető megkötési folyamatok kivitelezését jelentősebb energia befektetések elkerülésével, hiszen a katalizátorok közreműködésével az eredeti CO₂ redukcióval párhuzamosan sokkal kisebb energiát igénylő reakcióutak nyílnak meg. Ennek köszönhetően jelenleg a katalitikus aktiválása áll a szén-dioxid kémiai hasznosítására irányuló kutatások középpontjában. Ezen belül szintetikus szempontból a leginkább figyelemreméltóak azok a folyamatok, melyek alkalmával a szén-dioxid beépül egy másik kiindulási anyagba. Számos ilyen reakció ismeretes, miközben a CO₂ szénatomja és a szubsztrátum egyik atomja között kémiai kötés létesül.^[15]



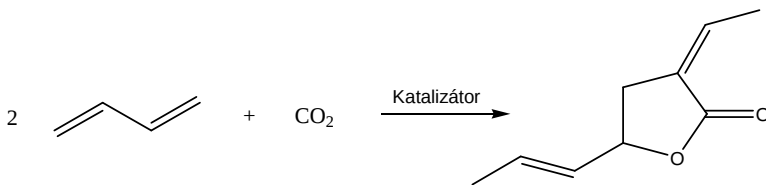
1. ábra. Ciklikus karbonátok képződése a CO₂ és az epoxidok reakciója során.^[16]

Az epoxidok és a szén-dioxid cikloaddíciója és kopolimerizációja esetén, például új C–O kötések alakulnak ki (1. ábra). Ezeknél az iparban mára sikeresen alkalmazott folyamatoknál leggyakrabban Lewis savakat használnak katalizátorként.^[16]



2. ábra. Az aminok és a szén-dioxid egyesülése uretánokká és karbamidokká.^[17]

Az aminok és a szén-dioxid közötti reakciókat, aminek következtében C–N kötések jönnek létre, az átmenetifém-komplexek segítik elő (2. ábra). Reakciótermékként karbamidok és uretánok képződnek.^[17]



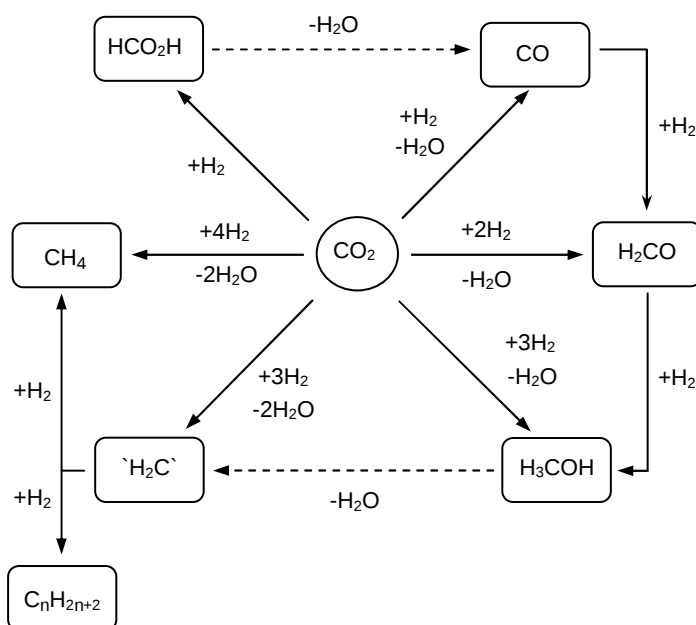
3. ábra. A CO₂ és az 1,3-butadién katalitikus cikloaddíciója δ -laktonná.^[18]

A CO_2 és az alkinek katalitikus addíciójából új C–C kötést tartalmazó pironok keletkeznek,^[15] míg a diének esetében észterek és laktonok jönnek létre (3. ábra).^[18] Szerves oldószerekben a szén-dioxid akár hidroszililezési reakciókba lép, miután a kialakuló C–Si kötés formoxiszilánokat eredményez.^[19]

A CO_2 katalitikus megkötési lehetőségei közül a hidrogénezés tekinthető az egyik legígéretesebb módszernek, ami a szén-dioxid kiterjedt felhasználásához vezethet. A katalízis során döntően átmenetifém alapú vegyületek biztosítják a C–H kötés kialakulását. Jelenleg az ICI folyamat az egyik legjelentősebb ilyen ipari eljárás, amellyel a CO_2 , CO, H_2 elegyből réz-katalizátorok alkalmazásával metanolt gyártanak.^[5]

2.3. A homogén és a heterogén katalízis szerepe a CO_2 hidrogénezésében

A szén-dioxid katalitikus hidrogénezésének eredményeként több olyan iparilag fontos alapanyag előállítása vált lehetővé, ami további alkalmazásra talál a szerves vegyületek szintézisében vagy közvetlenül üzemanyagként használható fel (4. ábra). Megfelelő katalizátorok és reakció körülmények biztosításával nagy hozam, reakciósebesség és szelektivitás érhető el.^[5]



4. ábra. A CO_2 katalitikus hidrogénezéséből kapható értékes alapanyagok.^[5]

A platinafém alapú vegyületekkel szelektíven valósítható meg a fordított vízgáz reakció, mely során a kapott szén-monoxidot a vegyipar egyik alapvető építőanyagaként tartják számon.^[20] A CO₂ hidrogénezéséből közvetlenül állíthatók elő alifás alkoholok is.^[21] Túlnyomó részt réz-katalizátorokat alkalmaznak a redukció alkalmával és minden esetben metanol a fő reakciótermék. Az utóbbinál hosszabb szénláncú alkoholok előállítására kevés alkalommal került sor.^[22] Ennek elérése érdekében, például kobalttartalmú promotorokkal befolyásolják a katalízist.^[23]

A szénhidrogének szintézise folyamán eltérő fém-oxidokon és zeolitokon rögzített Co-, Fe-, Ru- és Rh-katalizátorok bizonyultak a legaktívabbnak.^[24] Eközben a CO₂ hidrogénezése két különböző módon valósulhat meg. Az egyik mechanizmus alapján a fordított vízgáz reakciót követően a kapott CO a Fischer-Tropsch szintézis során hidrogéneződik szénhidrogénekké. A másik reakcióút első lépésében a CO₂ hidrogénezéséből metanol képződik, ami tovább redukálódik alkánokká.^[25] Figyelemreméltó, hogy a Fischer-Tropsch szintézis aktív katalizátorai nem minden esetben bizonyulnak alkalmasnak vagy hatékonyak a szén-dioxid szénhidrogénekké való hidrogénezésében. Néha kizárólag a megfelelő promotorok váltják ki ezt a képességüket, miközben megszabják a végtermék típusát és a folyamat szelektivitását is olyannyira, hogy akár CO, szénhidrogének és alkoholok elegye képződik.^[23]

A szén-dioxid hidrogénezéséből kapható szintetikus fontos építőanyagok mindegyikét előállították már heterogén katalízissel (4. ábra). A homogénkatalitikus folyamatok fő termékeként a hangyasav tekinthető.^[26] Nagyon ritkán, de tapasztalták már szén-monoxid, formaldehid és metán képződését is, azonban metanol és Fischer-Tropsch típusú termékek előállítására még nem került sor az egynemű rendszerekben.

A CO₂ heterogénkatalitikus hidrogénezésekor a szilárd katalizátor mindig külön fázist képez a rendszer folyékony- és gáz halmazállapotú komponenseitől, ami egyben biztosítja ezeknek az általában költséges anyagoknak a regenerálhatóságát. E tekintetben az egynemű oldatban lévő homogén katalizátorok hátrányban vannak, hiszen visszanyerésük nehézkesen valósítható meg annak ellenére, hogy néhány esetben sikerült őket hatékonyan visszakapni, például kétfázisú rendszerek alkalmazásával, ahol a katalizátor és a többi komponens két külön, egymással nem elegyedő közegben van.^[27] Ezzel szemben, míg a heterogén katalízis során csak kevés esetben felderített a fázisok határain lejátszódó

folyamatok mechanizmusa és a katalizátor aktív helyeinek felépítése, addig a homogén oldatokban a katalitikusan aktív anyagok szerkezetének pontos ismeretéből előre lehet jósolni a reakciók irányát. Ez utóbbi különösen megnöveli a homogén katalízis jelentőségét, hiszen a folyamatok tervezhetőségével minimálisra csökkenthető a melléktermékek száma, ami a napjainkban nagy teret hódító „zöld kémia” egyik alapvető szempontja.^[28]

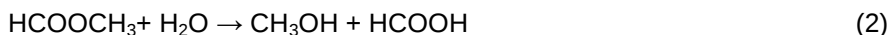
A szén-dioxid homogénkatalitikus hidrogénezése a kis számú reakciótermék ellenére is fontos módszerré válhat a CO₂ széleskörű felhasználásában, tekintettel a hangyasav és származékainak szintetikus jelentőségére^[29] és energiatároló képességére.^[30]

2.4. A szén-dioxid homogénkatalitikus redukálása hangyasavvá

A CO₂ hidrogénezéséből hangyasavat elsőként Farlow és Adkins állított elő Raney nikkell-katalizátor alkalmazásával.^[31] Ezt követően számos tanulmány készült e kutatási témában, melyek alapján a szén-dioxidot szabad formában hidrogénezik^[32] vagy karbonátok alakjában redukálják heterogén rendszerekben hangyasavvá és származékává.^[33,34] A CO₂ homogénkatalitikus hidrogénezésében Inoue és munkatársai hajtottak végre úttörő munkát.^[35] Mára már teljes bizonyossággal elmondható, hogy a szén-dioxid redukációjában a homogén katalizátorok bizonyulnak aktívabbnak, olyannyira hogy hordozókon való megkötésükkel igyekeznek megoldást találni a katalitikusan aktív anyagok visszanyerésére és egyben hatékonyságuk megőrzésére.^[36]

Az 1988. évi adatok alapján 330 ezer tonna hangyasavat gyártottak világszerte, mely főképp a textil- és a bőriparban talált alkalmazásra cserzési és festési folyamatok alkalmával. Jelentős mennyiséget használnak szervesetlen sóiból is takarmányok tartósítására. Emellett szintetikus úton a gyógyszer- és a vegyipar olyan fontos kiindulási anyagai állíthatók elő hangyasavból, mint az aldehidek, a ketonok, a karbonsavak, a savamidok és a különböző illatanyagok. Előállítását sokáig a NaOH és CO közötti nagynyomású reakció biztosította, illetve egy részét a szénhidrogének oxidációjából kapták. Napjainkra azonban egyre inkább háttérbe szorúlnak ezek az eljárások, s helyüket egy melléktermékektől mentes kétlépéses módszer veszi át, mely során a metanol karbonilezéséből képződő metil-formiát a szintézis második részében hangyasavvá és metanollá hidrolizál (5. ábra). Mivel a kiindulási metanol felszabadul és visszavezethető a ciklus elejére, így elméletileg a hangyasavképződés a szén-monoxid és a víz egyesülésének tekinthető.^[37] A

hangyasav szén-dioxidból való ipari méretű előállítására ugyanakkor a közeljövőben még nincs esély, de már léteznek szabadalmak e tekintetben, melyek alapján átmenetifém-katalizátorokkal hatékonyan redukálható a CO₂ homogénkatalitikus úton.^[38,39]



5. ábra. A hangyasav ipari előállításának lépései.^[37]

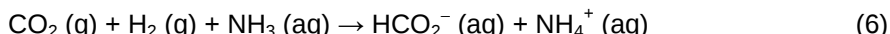
A szén-dioxid hidrogénezési folyamata termodinamikailag nem kedvezményezett (4. egyenlet).^[31] Standard körülményeknél az exoterm reakció egyben endergonikus a kedvezőtlen entrópia effektus következtében: két gáz egyesül folyadékká, melyre erős intermolekuláris hidrogénhid kötések jellemezőek. Jelentős hangyasavhozam elérése érdekében a kiindulási anyagok és a reakciótermék közötti entrópia különbséget minimálisra kell csökkenteni az optimális reakció körülmények megválasztásával. Mint ahogy az exoterm gázreakciókra általában jellemző, az egyensúly a hangyasav képződése felé tolható el, ha megnöveljük a nyomást és csökkentjük a hőmérsékletet. Mindemellett kiemelt fontosságú az oldószer természete, hiszen jelentősen befolyásolhatja az entrópia különbséget a reagensek és a termékek solvatációján keresztül. Az 5. egyenletből látható, hogy a hangyasav hidratációjával az eredeti folyamat termodinamikailag már kedvezményezetté válik, bázisok hatására pedig még inkább jobbra tolható el a reakcióegyensúly (6. egyenlet). Bizonyítja ezt az entrópia további növekedése, miközben a szabadentalpia változás is sokkal negatívabb lesz (6. ábra).^[5]



$$\Delta G^\circ = 32,9 \text{ kJ/mol}, \Delta H^\circ = -31,2 \text{ kJ/mol}, \Delta S^\circ = -215 \text{ J/(mol/K)}$$



$$\Delta G^\circ = -4 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta G^\circ = -35,4 \text{ kJ/mol}, \Delta H^\circ = -59,8 \text{ kJ/mol}, \Delta S^\circ = -81 \text{ J/(mol/K)}$$

6. ábra. A hangyasavképződés termodinamikája.^[31,40]

A termodinamikai paraméterek változásából látható, hogy igazán nagy szén-dioxid konverzió kizárólag valamilyen bázikus adalékanyag hatására érhető

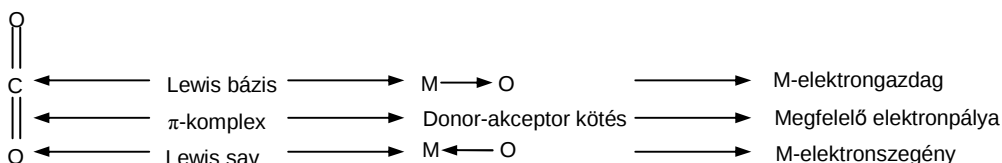
el, ami megköti a képződő hangyasavat, biztosítva ezzel annak stabilizálását. E tekintetben kiváltképp hatékonyak bizonyultak az aminok és az alkoholok, amelyek közreműködésével formamidok, hangyasavészterek vagy a reakciótermékekkel alkotott azeotróp elegyei jönnek létre.^[40] A tiszta hangyasav pedig ásványi savakkal szabadítható fel belőlük, bár ez napjainkban már nem elfogadott módszer, figyelembe véve a nem kívánt melléktermékek képződését. Sokkal népszerűbb a reakciótermék kinyerése érdekében olyan nagy forráspontú aminokkal kezelni a hidrogénezett elegyet, amelyek a reaminálási folyamatok eredményeként kiszorítják a kiindulási aminokat a végtermékkel alkotott vegyületeikből és új, termikusan labilis hangyasav adduktokat képeznek, melyek már külön fázist alkotnak az eredeti reakcióközeg mellett. Ez utóbbiakból a hangyasav már egyszerű desztillációval nyerhető ki.^[31]

2.5. Az átmenetifém-komplexek kölcsönhatása a szén-dioxiddal

A CO_2 homogénkatalitikus hidrogénezésében a leghatékonyabb katalizátoroknak a platinafémek komplexei bizonyultak. A szén-dioxid aktiválása az ilyen típusú vegyületekkel történő kölcsönhatása révén valósul meg. Ilyenkor a CO_2 közvetlenül kapcsolódik a fémcentrumhoz vagy beékelődik az előzőekben kialakult fém-hidrogén kötésbe. Ugyanakkor a koordinálódás nem feltétele a szén-dioxid redukciójának, mivel újabb feltételezések szerint egyes esetben ehhez elegendő a központi fématommal való gyenge kölcsönhatás is.^[15] A hatékony katalitikus rendszerek kiépítése érdekében ezért lényeges megismerni a CO_2 és az átmenetifém-komplexek közötti reakciók sztöchiometriáját, a kialakuló termékek szerkezetét és kémiai tulajdonságait.

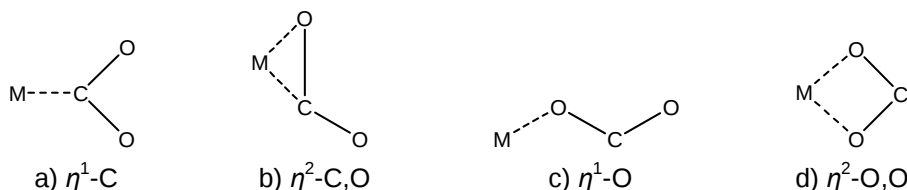
2.5.1. A CO_2 közvetlen koordinálódása a fémcentrumhoz

A lineáris szén-dioxid molekula szénatomja sp hibrid állapotú, a $\text{C}-\text{O}$ kötés hossza pedig rövidebb, mint a karbonilcsoportban, ahol a szén sp^2 hibridizált. Az oxigén és a szén eltérő elektronegativitása az oxigénatom negatív polarizálódásához vezet, míg a szénatom részleges pozitív töltést kap. Ennélfogva a CO_2 molekula a koordinálódáshoz szükséges több olyan aktív hellyel rendelkezik, amelyeken keresztül kötést létesíthet a komplexvegyület fémközpontjával (7. ábra).^[15]



7. ábra. A CO₂ aktív helyei a fémcentrumhoz való koordinálódáshoz.^[15]

Elméleti számítások alapján egymagvú fémkomplexhez a CO₂ négy különböző módon koordinálódhat (8. ábra). Ezek közül az η^2 -C,O a leginkább, míg az η^1 -O a legkevésbé kedvezményezett geometria.^[41]



8. ábra. A CO₂ koordinálódási lehetősége az egymagvú fémkomplexhez.^[41]

Az η^1 -C és az η^2 -C,O komplexek kialakulása erős elektrontranszfert igényel a fématomról a szén-dioxid felé. Az első esetben ez a fém kétszeresen foglalt dz² orbitálja és a CO₂ üres π* elektronfelhője közötti kételektronos stabilizációs kölcsönhatásból adódik, aminek következtében az η^1 -CO₂ ligandum által kapott elektronok a szén- és az oxigénatomokon egyformán oszlanak el.^[42] Ez a geometria kedvezményezett, ha a fém kétszeresen betöltött, viszonylag nagy energiájú dσ típusú elektronfelhővel rendelkezik és egyúttal alacsony oxidációs állapotban van, ami egyben a taszító elektrosztatikus kölcsönhatást is hivatott csillapítani.^[10] Az η^1 komplexek nem robusztusak, előállításuk inert körülményeket igényel, miközben nem egy esetben biztosítani kell az alacsony hőmérsékletet is. Herskovitz és munkatársai csak CO₂ nyomás alatt tudták előállítani az ilyen típusú Ir- és Rh-vegyületeket. Ezek közül a [Rh(diars)₂(Cl)(CO₂)] pedig máig az egyik olyan η^1 -CO₂ komplex a kevesek közül, amelyet sikerült röntgenkristallográfiásan jellemezni (9. ábra, a).^[43] Ezzel szemben a sárga színű [(η^5 -C₅H₅)₂Ti(CO₂)(PMe₃)], akár atmoszférikus viszonyoknál is előállítható, miközben a ¹³C és a ¹⁸O izotópokkal jelölt szén-dioxidból preparált komplex IR spektroszkópiás vizsgálatai bizonyították, hogy a CO₂ η^1 koordinációs módban helyezkedik el.^[44] A [Ru(bpy)₂(CO)(η^1 -CO₂)]·3H₂O vegyület esetében a szén-dioxid további stabilizációja intramolekuláris hidrogénhidak kialakulásával valósul meg.^[45]

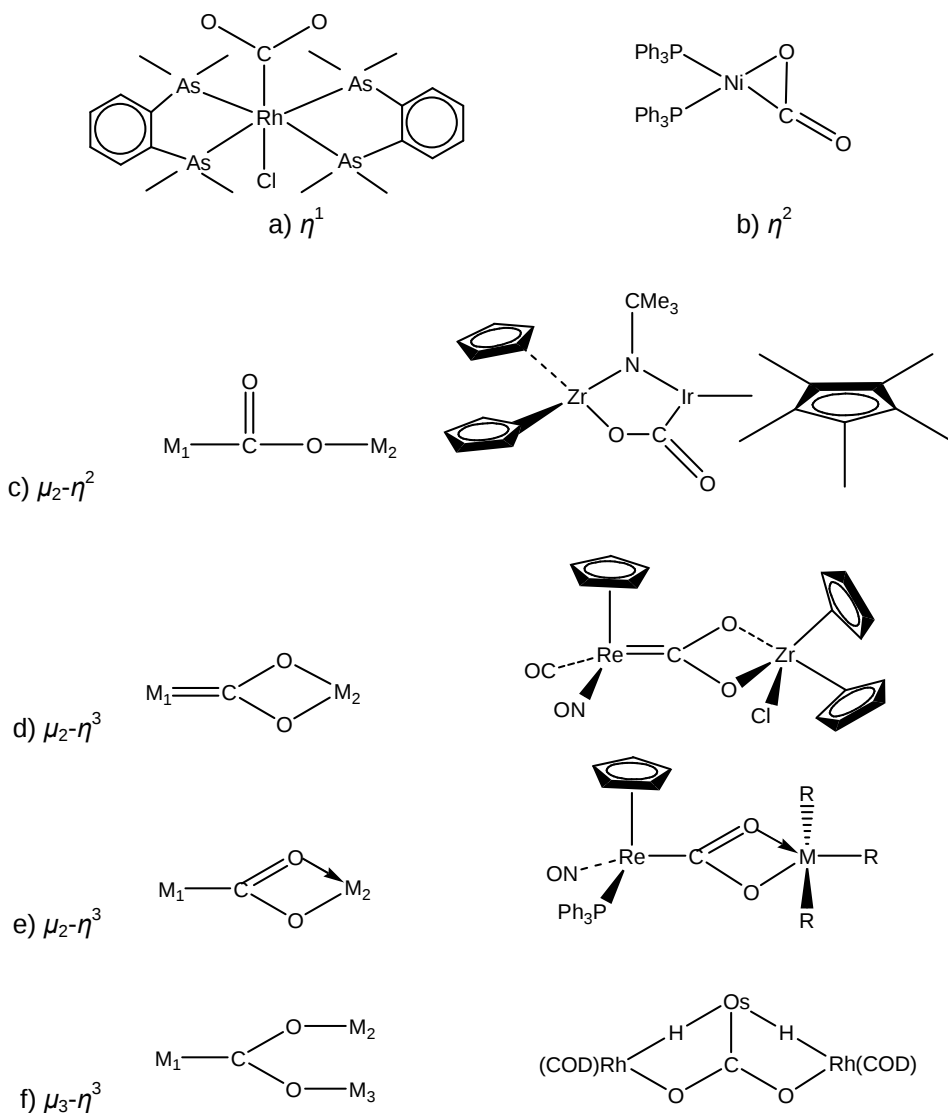
Több mint 25 éve már, hogy Aresta és munkatársai elsőként számolt be egy η^2 -CO₂ komplex röntgendiffrakciós szerkezetéről, amelyből kiderült, hogy a [Ni(CO₂)(PPh₃)₂] molekulában a szén-dioxid a C=O kötésen keresztül koordinálódik a központi fématomhoz (9. ábra, b).^[46] A hasonló vegyületekben a ligandumok közvetve jelentős hatást gyakorolnak a CO₂ származékok kialakulására. Amíg a [Pd(PCy₃)₂] folyékony szén-dioxidban sem hajlandó komplexet képezni,^[12] addig a mérsékelten stabilis [(Pd(PMePh₂)₂(CO₂)] enyhe körülmények között jön létre, és H₂ hatására hangyasavat eredményez. Az utóbbi komplex ¹³C{H} NMR spektroszkópiás vizsgálata során 160,2 ppm kémiai eltolódásnál egy rezonanciajelet kaptak, amely egy dublett dublettjeként jelent meg, $J_{P-C}=4,7$ Hz és $J_{P-C}=3,7$ Hz csatolási állandókkal, ami az η^2 -CO₂ geometriához volt rendelhető.^[47] Alternatív módja az ilyen típusú vegyületek előállításának a megfelelő karbonilkomplexek oxidációja, amelyre kitűnő bizonyítékul szolgál a [Cp₂NbR(CO₂)], (R=CH₂SiMe₃, CH₂CMe₃) képződése.^[48]

Mind az η^1 -C, mind az η^2 -C,O geometria kialakulásának kedvez, ha a kiindulási fémkomplexek szabad koordinációs hellyel rendelkeznek vagy könnyen helyettesíthető ligandumokat tartalmaznak. Emellett, ha a központi fématom a jelen lévő elektrondonor ligandumok hatására erősen nukleofil természetű, akkor ez további előnyt jelent az enyhén elektrofil szén-dioxid megkötésében a szénatomon keresztül.^[49] A CO₂ koordinálódásával gyengül a C–O kötési energiája úgy, hogy meghajlik a lineáris molekula és hasonló szerkezetet vesz fel, mint a CO₂⁻ gyökös anion.^[15]

Az η^1 -O és az η^2 -O,O komplexek a jelentős pozitív töltéssel bíró központi fématom és a CO₂ negatívan polarizált oxigénatomjainak kölcsönhatásából alakulhatnak ki. Azonban mindeddig nem tudták röntgenkristallográfiásan jellemezni az említett vegyületek egyikét sem. Az η^1 -O geometria létezésére csak spektroszkópiás adatok állnak rendelkezésre, úgymint a [(W(CO)₅(OCO)] esetben, ami gázfázisban képződik és mátrix izolációs technikák alkalmazásával sikerült kimutatni az OCO rész linearitását.^[50]

A fent említetteken kívül a szén-dioxid hídligandumként is szerepelhet két vagy több fématom között. Általános szabályként fogadható el, hogy a többmagvú CO₂ komplexek az η^1 -C és az η^2 -C,O geometriából alakulnak ki úgy, hogy a negatív töltésű oxigénatomokhoz további fémcentrumok kapcsolódnak (9. ábra, c-f).^[49] Ugyanakkor a háromnál több fématomot tartalmazó vegyületek

száma meglehetősen kevés. Bergman és munkatársainak kétmagvú komplexet sikerült előállítani a szén-dioxid Zr–Ir kötésbe való közvetlen beékelésével (9. ábra, c).^[51]



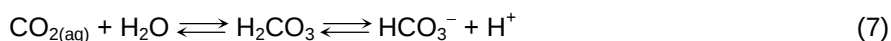
9. ábra. A CO₂ komplexek típusai.^[10,49]

A $\mu_2-\eta^2$ CO₂ származékok tanulmányozása terén Gibson és kutatócsoportja ért el jelentős eredményeket. Több ilyen vegyületet állítottak elő szubsztitúciós reakciók során. Megfigyeléseik szerint $\mu_2-\eta^2$ komplexek képződnek, ha a CO₂ oxigénatomjához kapcsolódó fémhez elektrondonor vegyületek koordinálódnak,

viszont $\mu_2\text{-}\eta^3$ szerkezetűek alakulnak ki, ha a metallokarboxilát-ionok erős nukleofil természetűek.^[52,53] A $\mu_2\text{-}\eta^3$ és $\mu_3\text{-}\eta^3$ geometriák esetében további két típus különböztethető meg, melyek a CO₂ ligandum szénatomjának természetében térnek el egymástól. A dioxokarbén szerkezetűeknél a szén-dioxid szimmetrikusan kötött, mint ahogyan azt Geoffroy és munkatársai a [CpRe(CO)(NO)(μ -CO₂)ZrCp₂Cl] vizsgálatánál tapasztalták (9. ábra, d).^[54] A metallokarboxilát jellegű komplexek viszont nem szimmetrikusan elhelyezkedő, eltérő hosszúságú M–O kötést tartalmaznak és az OCO kötésszög is sokkal nagyobb, mint az előző esetben.^[55] Az utóbbi típushoz tartozó $\mu_3\text{-}\eta^3$ CO₂ származékot Caulton és munkatársainak sikerült előállítani a [(COD)RhH₃Os(PMe₂Ph)₃] és a szén-dioxid közvetlen kölcsönhatásával (9. ábra, e, f).^[56] A két geometria közötti eltérés IR spektroszkópiás vizsgálatokkal jól kimutatható tekintettel arra, hogy a metallokarboxilát szerkezetű vegyületek $\nu(\text{OCO}_{\text{sym}})$ karakterisztikus rezgése az 1250-1280 cm⁻¹ tartományba esik, míg a karbén jellegűek esetén ez 1130-1170 cm⁻¹ között mozog.^[49]

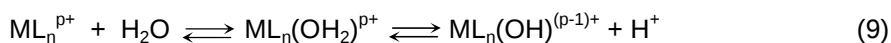
2.5.2. Karbonáto-komplexek képződése vizes oldatokban

Míg szerves oldószerekben a homogén fémkomplexek könnyen képeznek CO₂ vegyületeket, addig vizes oldatban nagyobb hajlamot mutatnak karbonáto-komplexek kialakítására.



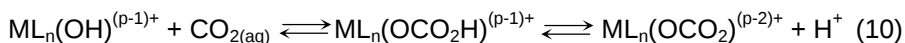
10. ábra. A CO₂ kémiai viselkedése vizes oldatban.^[41]

A szén-dioxid vízben való oldódásakor, négy különböző termék képződik: CO_{2(aq)}, H₂CO₃, HCO₃⁻, CO₃²⁻ (10. ábra). Ezek elméletileg karbonáto-származékokat alkothatnak az átmenetifémek akva- vagy hidroxó-komplexeivel. Az akvakomplexek a kiindulási katalizátorok akválódásával képződnek, s a közeg pH értékének növekedésével fokozatosan hidroxoszármazékká alakulnak át (11. ábra). Semleges vagy enyhén bázikus kémhatású oldatokban a hidroxókomplex már számottevő mértékben van jelen.



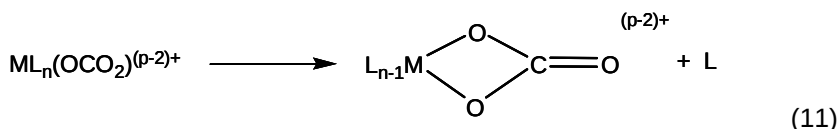
11. ábra. Az átmenetifémek akva- és hidroxó-komplexeinek kialakulása.^[41]

Harris és munkatársai kimutatták, hogy a hidroxokomplexek és az oldatban túlnyomó részben hidratált formában lévő CO₂ reakciójából alakulnak ki a karbonáto-származékok, ami egyensúlyi folyamat (12. ábra).^[41] A reakció első lépéseként a szén-dioxidot a hidroxil ligandum nukleofil támadása éri, amit a CO₂ hidratációját elősegítő szénsav-anhidráz modellezésére szolgáló cink(II)komplexek vizsgálatával is sikerült kimutatni.^[57,58] A CO₂ felvétel mértéke egyenes arányban függ a hidroxid nukleofilitásától, amit végső soron a komplex O–H kötésének erőssége határoz meg.



12. ábra. Karbonáto-komplexek képződése a CO₂ felvétele során.^[41]

A képződő monodentát karbonáto-vegyületek a meglévő ligandumok természetétől függően gyűrűzáró reakcióba léphetnek, miközben bidentát komplexek alakulnak ki (13. ábra).^[41] A karbonát rész hídligandumként is szerepelhet, ahogy ezt a [{Co₂CO₃(tcoa)}(ClO₄)]·3H₂O és a [{Cu₄(htppnol)₂(CO₃)₂}(ClO₄)₂]·6H₂O többmagvú komplexeknél tapasztalták.^[59,60]

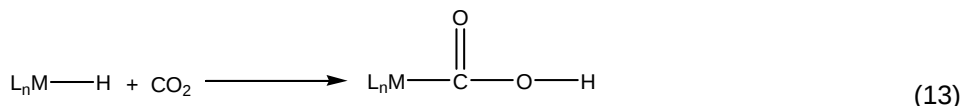
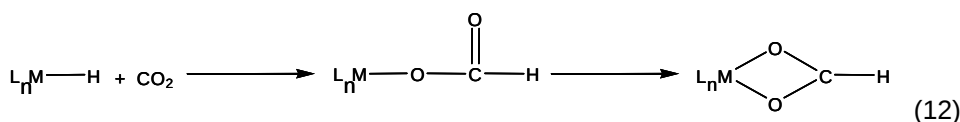


13. ábra. A bidentát karbonáto-komplexek képződése.^[41]

A karbonáto-származékok kialakulásának másik módja a kiindulási katalizátorok ligandumainak szubsztitúciója. Ezáltal az akva- és hidroxokomplexek víz és hidroxilcsoportjai karbonát- illetve hidrogén-karbonát-ionokra cserélődnek ki. Eközben a HCO₃[–] gyorsabban helyettesíti a vizet és a hidroxil-csoportokat, mint a karbonátiókok, viszont nagyobb pH értékeknél már csak az utóbbiak koordinációjára lehet számítani.^[41] A szubsztitúciós folyamatok sokkal lassúbb lefolyásúak, mint a CO₂ felvétele a hidroxokomplexeken át és általában az M–O kötés felszakadása a sebesség-meghatározó lépés. Ugyanakkor nemcsak a víz, illetve hidroxilcsoportok, hanem más ligandumok is kicserélhetők karbonát- és hidrogén-karbonát-ionokra.^[61] Joó és kutatócsoportja a CO₂ homogénkatalitikus hidrogénezésének egyik kulcslépésének tartja a Ru(II)-bikarbonáto komplexek kialakulását. A [{RuCl₂(mtpms)₂}]₂ esetében ez a kloridionok helyettesítését jelenti két hidrogén-karbonát-ionra, aminek következtében [Ru(HCO₃)₂(mtpms)₂] képletű átmeneti termék jön létre.^[62,63]

2.5.3. A CO₂ beékelődése a hidridokomplexek fém-hidrogén kötésébe

A katalitikus hidrogénezési reakciók során nem feltétlenül alakulnak ki az átmenetifémek CO₂- és karbonáto-komplexei. Sokkal jellemzőbb, hogy a katalizátor és a dihidrogén reakciójából képződő hidridovegyületek M–H kötésébe ékelődik be a szén-dioxid, bár egyes feltételezések szerint ez utóbbi folyamat a CO₂ közvetlen koordinálódásán keresztül valósul meg. Eredményképpen két különböző geometriájú köztitermék képződhet. Normális beékelődéssel η^1 -O monodentát- vagy η^2 -C,O bidentát formiáto-komplexek alakulnak ki, de a formiát akár a hídligandum szerepét is betöltheti. Eközben új C–H kötés jön létre, a fém pedig minden esetben a CO₂ oxigénatomjához kapcsolódik. Az anomális beékelődés során a szén-dioxid a szénatomon át koordinálódik a fémcentrumhoz, ezzel párhuzamosan új O–H kötés alakul ki (14. ábra). Míg az előbbi geometria jól tanulmányozott, addig az anomális szerkezetre csak közvetett bizonyítékok állnak rendelkezésre.^[31] Stabilis metallokarboxilát-komplexek képződését nem tapasztalták a szén-dioxid közvetlen beépülésével, s csak ritka esetekben, mint a [Co(CO₂H)(PPh₃)₃] és a [Co(dmgh)₂(H₂O)(CO₂H)] vegyületeknél feltételezik az anomális kötéstípus létjogosultságát.^[64,31]

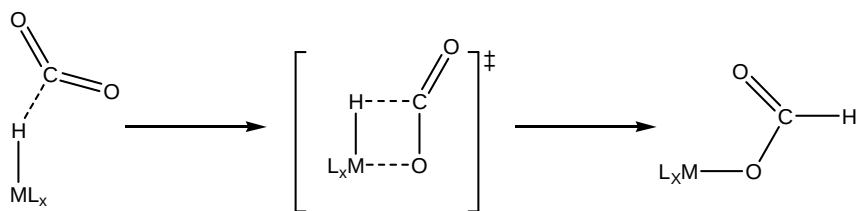


14. ábra. A CO₂ normális és anomális beékelődése az M–H kötésbe.^[31]

A normális beékelődési folyamat első lépéseként a $\text{L}_n\text{M}^{\delta+}-\text{H}^{\delta-}$ nukleofil támadást intéz a CO₂ elektrofil szénatomjára. A keletkezett köztitermékek átrendezéséből formiáto-komplexek jönnek létre (15. ábra).^[10] Eközben a CO₂ közvetlenül is koordinálódhat a központi fématomhoz és ezt követheti a hidrid nukleofil támadása, azonban ez nem feltétele a hidrogénezési reakciók megvalósulásának, mivel a gyenge M–O kölcsönhatás is eredményes lehet a formiáto-komplex kialakításában.^[43]

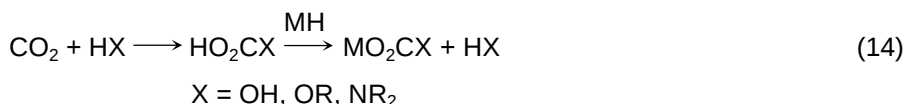
A normális beékelődés sebességét az M–H kötés nukleofilitása szabja meg, amit a többi ligandum donációs hajlama erősen befolyásol. A [ReH(CO)_{5-n}(PMe₃)_n] esetében, ha n=2, akkor erélyes reakció körülmények mellett sem képződnek

formiáto-komplexek. Ellenben, ha $n=3$ vagy 4, még enyhe körülmények között is megvalósul a CO_2 normális beékelődése a Re-H kötésbe, ami mindenképpen az utóbbi kötés nukleofil természetének erősödésében keresendő.^[65]



15. ábra. A formiáto-komplexek kialakulásának lépései.^[31]

Perutz és munkatársai sikeresen állították elő a $[\text{Ru}(\text{dmpe})_2(\text{OCHO})_2]$ komplexet enyhe körülmények között, miközben a CO_2 nyomás 1 bar volt. ^1H NMR mérések során egy szinglett jelet kaptak $\delta \sim 8,66$ ppm-nél, ami a formiát ligandumhoz volt rendelhető. Ez pedig a CO_2 normális beékelődését erősítette meg a $[\text{Ru}(\text{dmpe})_2\text{H}_2]$ Ru-H kötésébe. A komplex egykristály röntgendiffrakciós szerkezetének vizsgálatából a továbbiakban egyértelműen kiderült a formiát ligandum jelenléte és koordinálódási módja. Az NMR vizsgálatok további két formiáto-származék, a *cisz*- $[\text{Ru}(\text{dmpe})_2(\text{OCHO})\text{H}]$ és a *transz*- $[\text{Ru}(\text{dmpe})_2(\text{OCHO})\text{H}]$ kialakulását bizonyították.^[66]



16. ábra. A CO_2 és a hidridokomplexek kölcsönhatása víz, alkoholok és aminok jelenlétében.^[31]

A fém-hidridek és a szén-dioxid addíciós reakciójából víz, alkoholok és aminok közreműködésével akár karbonáto-, alkil-karbonáto- vagy karbamáto-komplexek alakulhatnak ki, amelyek hidrogénezés során nem hangyasavat, hanem formiátokat, alkil-formiátokat vagy formamidokat képeznek (16. ábra).^[31]

2.5.4. A szén-dioxid koordinációjának vizsgálati módszerei

A CO_2 és a fémkomplexek kölcsönhatásából képződő termékek szerkezeti jellemzését kezdetben kizárólag az elemanalízis és az IR spektroszkópia biztosította. Azonban a kapott eredményeket csak fenntartásokkal lehetett

elfogadni, mivel ezek a vizsgálati módszerek meglehetősen kevés esetben képesek pontos képet adni a komplex vegyületek összetételét és szerkezetét illetően.^[15] Így nem meglepő, hogy NMR spektroszkópiás és röntgenkrisztallográfiás mérésekre támaszkodva kiderült, hogy például a korábbiakban szén-dioxid komplexnek vélt $[\text{Rh}(\text{OH})(\text{CO}_2)(\text{CO})(\text{PR}_3)]$ valójában bikarbonáto-származék,^[67] a $[\text{Rh}_2(\text{H})_2(\text{CO}_2)(\text{PPh}_3)_6]$ vegyületben pedig a CO_2 helyett karbonátcsoportok vannak jelen és hídligandumként viselkednek a kétmagvú komplexben.^[68]

Ennek ellenére az átmenetifémek és a CO_2 kölcsönhatásából kialakuló vegyületek szerkezetvizsgálatából egyre több IR spektroszkópiás adat áll rendelkezésre, amelyekből kedvező esetben akár messzemenő következtetések vonhatók le a szén-dioxid koordinálódására vonatkozóan. Az eddigi tapasztalatok szerint a CO_2 komplexeknél a ν_{asym} minden esetben nagyobb, mint a ν_{sym} karakterisztikus rezgés. Míg az $\eta^1\text{-CO}_2$ származékoknál a $\nu_{\text{asym}} \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ és a $\nu_{\text{sym}} \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$, addig az η^2 komplexeknél az előbbi nagyobb, az utóbbi viszont kisebb értéket vesz fel. A ciklikus szerkezetű $\mu_2\text{-}\eta^2 \text{ CO}_2$ vegyületeknél e két karakterisztikus rezgés különbsége $300\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$, a nyílt geometriájú komplexeknél viszont ez az eltérés sokkal nagyobbnak adódik. A $\nu_{\text{asym}}\text{-}\nu_{\text{sym}}$ értéke és a rezgéssáv helye nem egy esetben elegendő a többmagvú CO_2 komplexek megkülönböztetésére. A formiáto-származékoknál pedig a $\nu_{\text{asym}}(\text{OCO})$ az $1550\text{-}1650 \text{ cm}^{-1}$, míg a $\nu_{\text{sym}}(\text{OCO})$ általában az $1300\text{-}1400 \text{ cm}^{-1}$ tartományba esik.^[41]

A mágneses magrezonancia spektroszkópia jelentősége az utóbbi 20 év során jelentősen megnőtt a szén-dioxid koordinálódásából képződő vegyületek szerkezetének felderítésében. Ezen belül a ^{13}C NMR vizsgálatok különösen fontos szerepet töltenek be. A koordinálódás alkalmával a ^{13}C spektrumban a szabad, oldott állapotú CO_2 jele $\delta \sim 124 \text{ ppm}$ értékről eltolódik a $150\text{-}250 \text{ ppm}$ mérési tartományba. A jelek kémiai eltolódásának ilyen csökkenése a szén-dioxid megkötődését jelzi, miközben ezek az értékek még egyforma geometriájú komplexeknél is érezhetően eltérhetnek, ahogy ezt a $[\text{Ni}(\text{PCy}_3)_2(\eta^2\text{-CO}_2)]$ ($158,6 \text{ ppm}$)^[69] és a $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_3(\text{CN}^t\text{Bu})(\eta^2\text{-CO}_2)_2]$ ($210,4 \text{ ppm}$) esetében tapasztalták.^[70] A ^{13}C atom, valamint a fémmag és a ligandumok közötti csatolási állandó sok esetben még fontosabb információt hordoz. Segítségükkel megkülönböztethetők a CO_2 - és a karbonáto-komplexek. A $[\text{Ni}(\text{dcpe})\text{CO}_3]$ és a $[\text{Ni}(\text{dcpp})(\eta^2\text{-CO}_2)]$ vegyületekben a karbonát- és a szén-dioxid ligandum szénatomjai közel azonos kémiai eltolódással adnak jelet ($166,2$ és $164,2 \text{ ppm}$),

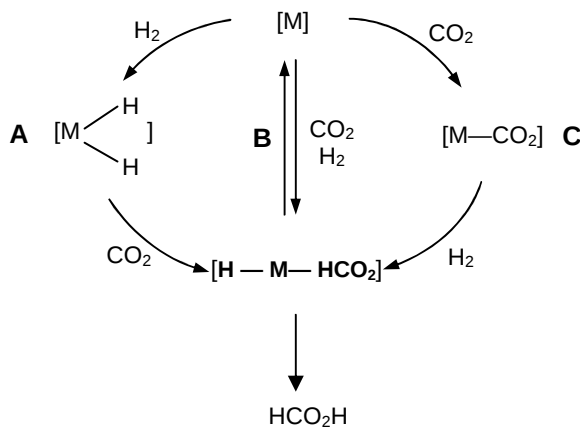
viszont míg a karbonát szinglettként jelenik meg, addig a második esetben a CO_2 és a foszforatom között csatolás jön létre ($^2J_{\text{CP}(\text{trans})}=45 \text{ Hz}$).^[71]

Az IR és NMR spektroszkópia együttes használatával a szén-dioxidból kialakuló CO_2^- , karbonáto- és formiáto-komplexek felépítéséről már sokkal teljesebb képet kaphatunk, különösen, ha ^{13}C atommal jelzett szén-dioxidot vagy karbonátokat használunk a vizsgálatok során. Nemegyszer a hídligandumként szereplő CO_2 komplexeket kizárólag ilyen módon lehet azonosítani és szerkezetüket feltérképezni.

Mindemellett ezen vegyületek geometriájáról a legpontosabb adatokat az egykristály röntgenkristallográfiás vizsgálatok szolgáltatják. A módszer hiányossága, hogy a kérdéses komplexek oldatokban meglehetősen instabilisak, az egykristály növesztés pedig nemegyszer különösen nehéz feladatnak bizonyul.^[15]

2.6. A hangyasav képződésének mechanizmusai

A homogénkatalitikus hidrogénezés közben a szén-dioxid és a katalizátorok kölcsönhatása révén keletkezett CO_2^- , karbonáto- és formiáto-komplexek meghatározó közttermékei a hangyasavképződésnek. A kialakult származékok azonosításából pedig közvetlenül következtethetünk a katalízis mechanizmusára.



17. ábra. A CO_2 hidrogénezésének lehetséges reakcióútjai.^[10]

Alapvetően a hidrogénezés három különböző reakcióút mentén valósulhat meg (17. ábra). Az első esetben a hidrogén oxidatíván addicionálódik a katalizátorra, ami hidrido-származékot eredményez. A CO_2 csak ezután ékelődik be az utóbbi $\text{M}-\text{H}$ kötésébe formiáto-komplexeket képezve, amiből redukív

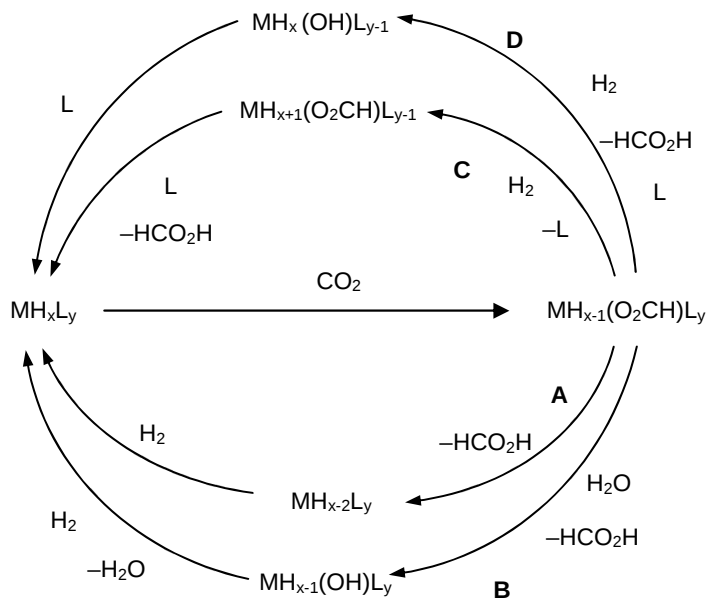
eliminációval szabadul fel a reakciótermék. Ez a mechanizmus különösen jellemző a poláris aprotikus természetű reakcióközegre (17. ábra, A).^[10] A második lehetőség szerint a CO₂ és a H₂ egyszerre kötődne az átmenetifém-komplexhez és ezt követné a hangyasav kilépése a közttermékből. Azonban ezt a reakcióutat eddig még nem bizonyították egyértelműen (17. ábra, B). Végül a szén-dioxid és a katalizátor kölcsönhatásából először CO₂- vagy karbonáto-komplexek alakulnak ki, melyek tovább reagálva a hidrogénnel hangyasavat eredményezhetnek (17. ábra, C).^[47,62] Míg a karbonáto-származékok hidrogenolíziséről már beszámoltak, addig meglepő módon a CO₂ komplexek redukciója során általában a szén-dioxid előzetes disszociációja figyelhető meg, s miután a visszamaradt vegyületből hidrogén hatására kialakult a hidridoszármazék, a kivált CO₂ beékelődik az újonnan képződött M–H kötésbe. Ezt követően a hidrogénezés már az A reakcióútnak megfelelően halad tovább.^[10] A katalitikus folyamatok mechanizmusába nem ritkán jelentős beleszólása van a bázisoknak is, így azok szerepe ezekben az esetekben nemcsak a hangyasav stabilizálására korlátozódik.^[40]

2.6.1. Hidrogénezés a CO₂ normális beékelődésével az M–H kötésbe

A szén-dioxid homogénkatalitikus hidrogénezésekor leggyakrabban az átmenetifémek formiáto-komplexeinek képződését tapasztalták. A kiterjedt vizsgálatok azt bizonyították, hogy ezek a katalitikusan aktív intermedierek minden esetben úgy alakulnak ki, hogy a CO₂ normális módon ékelődik be a hidridoszármazékok fém-hidrogén kötésébe. A redukció további lépése, azaz a hangyasav kiválása és a hidrid ligandum pótlása viszont akár négy különböző úton valósulhat meg (18. ábra).^[31]

Az A lehetőség szerint a HCO₂H redukcióját követően egy [MH_{x-2}L_y] általános képletű komplex képződik, amely a hidrogén oxidatív addíciójával a kiindulási hidridoszármazékot eredményezi, amivel egyben zárul a katalitikus ciklus. Ezt a mechanizmust javasolja Tsai és Nicholas nagy nyomású IR spektroszkópiás és NMR méréseikre támaszkodva, amelyek segítségével sikeresen azonosították a [H₂Rh{P(CH₃)₂(C₆H₅)₃L}]⁺ (L=H₂O, THF) köztterméket, illetve a [HRh(η¹-O₂CH){P(CH₃)₂(C₆H₅)₃(L)}]⁺ és a [HRh(η²-O₂CH){P(CH₃)₂(C₆H₅)₂(L)}]⁺ formiáto-komplexeiket, melyek közül az előbbi bizonyult az aktív intermedierek. Ugyanakkor rámutattak arra is, hogy egy kevés víz, ami beépül a kiindulási prekursorba, jelentősen elősegíti a szén-dioxid beékelődését úgy, hogy hidrogénkötést létesít a koordinálódó CO₂ egyik oxigénatomjával (18. ábra, A).^[72]

A B reakcióút szerint a formiáto-komplex hidrolíziséből válik ki a hangyasav és a képződött hidroxoszarmazék hidrogénnel reagálva adja vissza a kiindulási hidridokomplexet. Elsőként Inoue és munkatársai ajánlották ezt a megoldást. Feltételezésük szerint a hidrolízis beindításában rejlik a szerepe annak a kevés víznek, ami már feltétlenül szükséges volt a $[\text{Pd}(\text{dppe})_2]$ katalizátor aktiválásához. Egyébként a víz mennyisége csak addig fejt ki lényeges hatást, amíg a hidrolízis a folyamat sebesség-meghatározó lépése (18. ábra, B).^[35]



18. ábra. A CO₂ hidrogénezés mechanizmusai formiáto-komplexeken át.^[31]

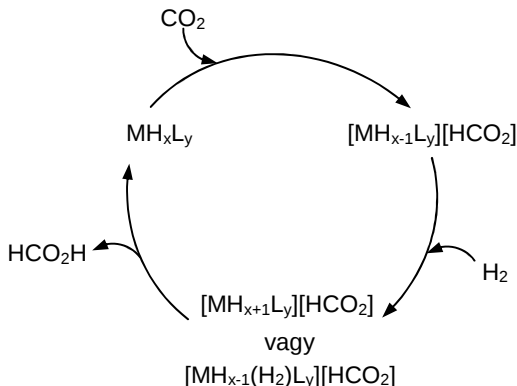
A C reakciómechanizmus során a hidrogén addícióját a formiáto-komplexhez egy koligandum disszociációja előzi meg. Az így kialakult $[\text{MH}_{x+1}(\text{O}_2\text{CH})\text{L}_{y-1}]$ köztitermékből csak ezután lép ki a hangyasav, helyét pedig az előbbieken kivált ligandum tölti be. Ezt a reakcióutat javasolják az $[\text{M}(\text{O}_2\text{CH})(\text{CO})_5]^-$ (M=W, Cr) komplex által katalizált metil-formiát képződésére. Közvetett bizonyítékokra támaszkodva feltételezik, hogy a hidrogén addíciójához egy karbonilcsoport előzetes disszociációjára van szükség, a hangyasav eliminációja pedig csak az ezt követő lépésben valósul meg (18. ábra, C).^[73]

A D reakcióút folyamán a hidrogén előzetes oxidatív addíciója nélkül történik meg a hangyasav kiválása az M–O kötés hydrogenolízise során, akár egy nem

klasszikus intermediereken keresztül is, mint az $[\text{MH}_{x-1}(\eta^2\text{-H}_2)(\text{O}_2\text{CH})\text{L}_{y-1}]$ (18. ábra, D).^[31]

2.6.2. Hangyasavképződés hidridtranszferen keresztül

A hidridátmenet lehetőségét Leitner és munkatársai vetették fel a $[\text{RhH}(\text{dppp})]$ katalizátor hidrogénezési mechanizmusának tanulmányozása alkalmával. Elméleti számításaik alapján feltételezik, hogy a CO_2 beékelődéséből származó formiáto-komplexből hangyasav nemcsak a H_2 oxidatív addíciójával és a végtermék azt követő reduktív eliminációból kapható. Ezzel párhuzamosan létezik egy olyan reakcióút, aminél a ródium oxidációs száma végig, változatlanul +1 marad, s az előzőekhez hasonlóan bár kialakul a formiáto-komplex, de a hidrogén nem oxidatív módon addicionálódik, hanem egy $[\text{RhH}_2(\text{dppp})(\text{HCOO})]$ származék képződik, ahol a dihidrogén ligandum egyik hidrogénatomja a formiát rész oxigénatomjára vándorol, majd ezt követi a hangyasav kiválása (19. ábra).^[74] A hidridtranszfer lehet intramolekuláris, miáltal a kötött hidrogén a koordinálódott CO_2 ligandumra adódik át és csak ezután szabadul fel a végtermék. Ugyanakkor a folyamat végbemehet intermolekuláris módon is, miáltal a hidrid egy nem koordinált, külső CO_2 molekulához csatolódik.^[31]

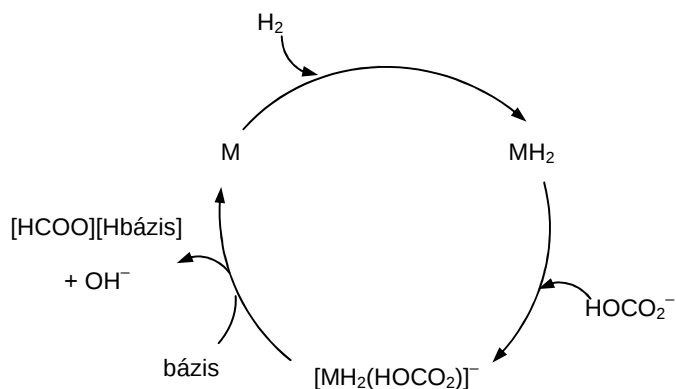


19. ábra. Hangyasavképződés hidridtranszferen keresztül.^[74]

2.6.3. A karbonáto-komplexek szerepe a CO_2 redukciójában

A szén-dioxid hidrogéneződése során egyes ródium(I)-hidrido komplexek esetében nem történik meg a szén-dioxid beékelődése a Rh-H kötésbe, hanem karbonáto-származékok alakulnak ki, melyek hidrogenolízis útján hangyasavat képezhetnek (20. ábra).^[67] Néhány Pd(II) komplex pedig közvetlenül katalizálja a

karbonátok redukcióját formiátokká, bár ennek ellenére nem zárható ki teljes mértékben a CO_2 szerepe sem ezekben a rendszerekben.^[31] Ugyanakkor ez a reakcióút inkább a vizes oldatokra jellemző, ahol preferált a karbonáto-komplexek kialakulása. Joó és munkatársai ezt a mechanizmust ajánlották mind a $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtpms})_2\}_2]$, mind a $[\text{RuCl}_2(\text{pta})_4]$ által katalizált NaHCO_3 redukciójára. Mindkét esetben a Ru(II)-bikarbonáto komplexek kialakulását követően a hidrogén hatására történik meg a hangyasav kiválása.^[62,63] A $[\text{Ru}(\text{HCO}_3)_2(\text{mtpms})_2]$ köztiterméket szilárd formában is sikerült kinyerni. Az elemanalízis eredménye szerint a komplex nem tartalmaz kloridot, a $\text{NaH}^{13}\text{CO}_3$ felhasználásával preparált vegyület CD_2Cl_2 oldószerben felvett ^{13}C NMR spektruma 170,5 ppm eltolódásnál egy triplett jelet ad ($^3J_{\text{P-C}}=8$ Hz), ami igazolja a fenti képlet helyességét.^[62] A bikarbonáto-komplex kialakulásának lehetőségét kvantumkémiai számítások alapján is igazolták. Eszerint a HCO_3^- hidrogénezése során a *cisz*- $[\text{RuH}_2(\text{mtpms})_4]$ egy foszfin ligandum elvesztésével energetikailag kedvezményezett úton alakítja ki a *cisz*- $[\text{RuH}_2(\text{mtpms})_3(\text{HCO}_3)]$ köztiterméket, amelyből víz kilépésével egy szén-dioxid komplex képződik, majd a CO_2 résznek a Ru-H kötésbe való beékelődésével jön létre a $[\text{RuH}(\text{H}_2\text{O})(\text{HCO}_2)(\text{mtpms})_3]$ köztitermék. A formiáto-származékból redukatív eliminációval szabadul fel a reakciótermék, a visszamaradt vegyület hidrogénnel kölcsönhatva adja vissza a kiindulási katalizátort.^[75]



20. ábra. A hangyasav képződése karbonáto-komplexek közreműködésével.^[31]

2.6.4. A szén-dioxid hidrogénezésének mechanizmusa bázisok hatására

A CO₂ redukciójának termodinamikai paraméterei alapján ismeretes, hogy bázisok szükségesek a hangyasavképződés kémiai egyensúlyának eltolásához a reakciótermék felé. Ebben a szerepben fellépve az alkoholok és az aminok a legtöbb esetben az előbbieken tárgyalt reakciómechanizmusok szerint képződő hangyasavat kötik meg különböző formiátok alakjában vagy közvetlenül a formiáto-komplexek alkoholíziséből, illetve aminolíziséből a megfelelő alkil-formiátok és formamidok képződnek, viszont a katalízisben aktív szerepet nem vállalnak. Ezzel szemben Leitner és munkatársai ezeknek a bázikus vegyületeknek meghatározó szerepet tulajdonít a hangyasavképződés mechanizmusában is olyannyira, hogy feltételezésük szerint koordinálódhatnak a katalitikusan aktív közttermékekhez. A [RhCl(mtppts)₃] hidrogénezési aktivitását vizsgálva azt találták, hogy a katalizátor amin nélkül nem képes a hangyasavtermelésre. Eközben NMR spektroszkópiás mérésekre támaszkodva feltételezik a [RhL₂X(mtppts)₂] (X=OH, Cl; L=Me₂NH) meghatározó szerepét a katalízisben.^[40]

Matsubara az $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_n\text{NMe}_2\text{H}^+)\text{RuH}(\text{dppm})]$ vizsgálata során azt tapasztalta, hogy a komplexben szereplő amin rész és a hidrid ligandum között hidrogénkötés jön létre (H–N $\cdots$ H–Ru), ami felszakad, ha a katalizátor szén-dioxiddal lép kölcsönhatásba, miután ez utóbbi oxigénatomjával az NH csoport új hidrogénkötést létesít. Ez a folyamat erősíti a CO₂ szénatomjának elektrofil tulajdonságát, amiből következik, hogy a hidrogénezés kivitelezésére sokkal kisebb energiára van szükség, mint az amin részt nem tartalmazó komplexszel.^[76]

Aminok oldataiban ugyanakkor karbamáto-komplexek hidrogénezéséből formamidok állíthatók elő,^[77] míg az alkoholok esetében alkil-karbonátok redukciójával is számolni lehet.^[78]

2.7. A CO₂ homogénkatalitikus redukciója különböző reakcióközegben

A szén-dioxid hidrogénezésének kiemelten aktív katalizátorai a platinafémek csoportján belül a Rh és Ru különböző foszfinkomplexei. Így nem meglepő, hogy az eddigi kutatások többsége ez utóbbi fémorganikus vegyületeket részesítette előnyben a hatékony katalitikus rendszerek kiépítésekor (1. táblázat).^[31,79]

Eközben a CO₂ redukcióját kisebb-nagyobb sikerrel valósították meg különböző reakcióközgekben, bár a módszerek ipari felhasználhatóságuk

tekintetében mindegyik esetben valamilyen hátrányt hordoznak magukban. Míg a szerves oldószerek komoly terhelést jelentenek a környezetre, addig a szuperkritikus rendszerek, ugyan vonzó közeget biztosítanak a katalízis számára, mégis körülményes fenntartani az ehhez szükséges szokatlan halmazállapotot. A CO₂ füstgázokból való kinyerésére használt aminok vizes oldatai pedig nemcsak adszorbensként, hanem reakcióközegként is szolgálhatnak, viszont általában bennük a redukció, hatékonyságát tekintve messze elmarad a szuperkritikus közegben elért eredményektől.^[5] Mindettől eltekintve a szén-dioxid effektív hidrogénezését biztosító katalitikus rendszerek kifejlesztése és folyamatos tanulmányozása továbbra is széles érdeklődésnek örvend és egyben komoly kihívást jelent a kutatók körében.

1. táblázat. A CO₂ homogénkatalitikus hidrogénezését biztosító rendszerek.^[79]

Prekursor	Közeg	Adalék	p(H ₂ ,CO ₂)/bar	T/°C	t/h	TON	TOF/h ⁻¹
[{RhCl(cod)} ₂] + dppb	DMSO	TEA	40 _{teljes}	25	18	2200	122
[Ru ₂ (CO) ₅ (dppm) ₂]	Aceton	TEA	38,38	25	21	2160	103
[RhCl(mtppts) ₃]	H ₂ O	NHMe ₂	20,20	25	12	3439	287
[RuCl(C ₆ Me ₆)(DHPhen)]Cl	H ₂ O	KOH	30,30	120	24	15400	642
[RuCl ₂ (PMe ₃) ₄]	scCO ₂	TEA, H ₂ O	80,140	50	47	7200	153
[RuCl(OAc)(PMe ₃) ₃]	scCO ₂	TEA, C ₆ F ₅ OH	70,120	50	0,3	31667	95000

2.7.1. A szén-dioxid hidrogénezése szerves oldószerekben

1974-ben lengyel kutatók az elsők között számoltak be a CO₂ homogénkatalitikus hidrogénezésének lehetőségéről. A TiCl₄ és a fémmagnézium hatására képződő katalizátor 1 mol anyagmennyisége 15 mol magnézium-formiátot indukált.^[80] Kicsivel később Inoue és munkatársai a 9. és a 10. csoport átmenetifémek foszfin-komplexeivel valósították meg a CO₂ redukcióját. Leghatékonyabbnak a Wilkinson-katalizátor bizonyult. 1 mol [RhCl(PPh₃)₃] komplex közreműködésével 22 mol hangyasavat kaptak.^[35] A kezdeti próbálkozások csak kis reakcióhozamot eredményeztek és még érélyes körülmények között sem tudták átlépni a 150 TON határt. Ugyanakkor korán felismerték, hogy a hidrogénezéshez sokszor nélkülözhetetlen, bázisként szolgáló aminok mellett olyan protikus kokatalizátorok

alkalmazása, mint a víz vagy az alkoholok, lényegesen megnövelik a folyamat sebességét.^[72,81] Említésre méltó, hogy ezek a segédanyagok csak kis mennyiségben fejtik ki jótékony hatásukat. Továbbá a H₂O arányának növelésével bár csökken a reakció sebessége, a hangyasav fokozatosan a vizes fázisba megy át, míg az aktív katalizátor a szerves oldószerben marad. A képződött HCOOH túlnyomó része 25%-os H₂O tartalom mellett már a vizes fázisban van, ami megkönnyíti a termék kinyerését és egyben a katalizátor újrahasznosítását.^[81]

A Wilkinson-komplex katalitikus viselkedésének széleskörű tanulmányozását napjainkban Ezhova és munkatársai valósították meg. Kutatási eredményeikből kiderült, hogy a hidrogénezési rendszerek hatékonysága a reakció körülmények változása mellett nagymértékben függ az oldószer természetétől is. A DMSO és a MeOH alkalmazásával akár 950 TON is elérhető. A THF, a benzol és a heptán viszont nagyon rossz reakcióközeget biztosít a hidrogénezés számára, mivel bennük a katalizátor teljesen inaktívvá válik.^[82] Alkoholos rendszerekben egyes nitrogéntartalmú ligandumokkal alkotott ródiumkomplexek is alkalmasnak bizonyultak a CO₂ redukciójára. A *cisz*-[$\{Ru(6,6'-Cl_2bpy)_2(H_2O)_2\}(CF_3SO_3)_2]$ hatására EtOH/TEA elegyben a hangyasav 5000 TON ciklusszám mellett képződik. Azonban aminok hiányában és akár drasztikus reakció körülmények között (60 bar, 150°C) a reakcióhozam már közel hatodára csökken és kizárólag etil-formiát keletkezése tapasztalható.^[83] Egyébként Tsai és Nicholas 1992-ben fedezte fel elsőként, hogy aminok nélkül is megvalósítható a CO₂ hidrogénezése. Habár 1 mol [$\{Rh(PMe_2Ph)_3(nbd)\}BF_4$] katalizátorral csak 64 mol hangyasav képződött naponta, egy kevés víz ebben az esetben is kedvezően hatott a reakciósebességre.^[72] Ezzel együtt továbbra is úgy tűnt, hogy bázisok hiányában valóban nem lehet nagy hangyasavhozamot elérni.

Elsőként Leitner és munkatársai által kidolgozott rendszer múlta felül az 1000 TON katalitikus ciklusszámot, miközben a kezdeti reakciósebesség 40 h⁻¹ volt. A katalizátor *in situ* alakult ki a [$\{(cod)Rh(\mu-Cl)\}_2$] komplexből a kétfogú Ph₂P(CH₂)₄PPh₂ ligandum hatására. A dimer prekursor nem képes önmagában hidrogénezni a szén-dioxidot, ugyanakkor a foszfin stabilizálja a katalizátort, és hiánya több esetben fémródium kiválást vont maga után. A katalízis végeztével 10%-os NaOH-oldattal a katalitikusan aktív vegyület narancssárga csapadék formájában nyerhető ki, amit főlegesen vett foszfin hozzáadásával további tíz alkalommal sikeresen használtak fel, miközben csak kevéssé csökkent a rendszer hatékonysága. A maximálisan elért hangyasav koncentráció 2,1 mol/l-nek

bizonyult, ami 65%-ban múlta felül a hozzáadott amin mennyiségét, míg ellentétben az előzőektől most elmaradt a víz sebességnövelő hatása. Eközben bázisként a trietil- és a tributil-amin tűnt a leghatékonyabbnak.^[84] A hidrogénezés során a szekunder aminok 1:1 arányú adduktumokat képeznek a hangyasavval. A trialkil-aminokra viszont jellemző, hogy azeotróp elegyeket alkotnak, ahol a HCOOH/NR_3 arány 1,5-2:1 között mozog. Tulajdonképpen csak így képes meghaladni a képződött hangyasav a hozzáadott amin mennyiségét.^[5] A fenti katalitikus rendszer további tanulmányozása az oldószerhatás tekintetében fényt derített arra, hogy a szén-dioxid oldódásának mértéke nem befolyásolja a hangyasavképződést, viszont az előbbi polaritásának növekedésével nő a HCO_2H hozama, ami az oldószer és a hangyasav kölcsönhatásával hozható összefüggésbe. Ezzel bizonyítható, hogy a reakcióközeg nemcsak a folyamat egyensúlyára hat ki, hanem közvetlenül befolyásolja a katalizátor aktivitását is. A továbbiakban az is kiderült, hogy ebben a rendszerben a hangyasavképződés időfüggésében egy indukciós periódus figyelhető meg. Ez arra enged következtetni, hogy a katalitikusan aktív köztitermék a szén-dioxid redukciója alatt alakul ki. Ennek megerősítése végett a hidrogénezés kezdete előtt 30 percig H_2 nyomás alá helyezték a prekuzort, majd ezt követte a CO_2 hozzáadása a rendszerhez. Ebben az esetben a hangyasav termelődése azonnal megindult. A további ^1H NMR spektroszkópiás vizsgálatokkal pedig sikerült azonosítani a $[\text{RhH}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PPh}_2)]$ komplexet, ami feltehetőleg az aktív katalizátor szerepét tölti be.^[85]

Jessop és munkatársai az alkoholok és aminok együttes hatását vizsgálták a CO_2 hidrogénezésére. Kutatásukból kiderült, hogy metanolban azok a közepesen erős bázisok a leghatékonyabbak, amelyek konjugált savpárjainak vizes közegre vonatkoztatott pK_s értéke 8-12 között található. Azok az anyagok, amelyek bázikussága ezen a tartományon kívül esik, beleértve az összes szervesetlen vegyületet is, mint a karbonátok, nem javítanak a reakcióhozamon, bár az utóbbiak esetében ebben a metanolban való rossz oldhatóságuk is közrejátszik. Ugyanakkor a DBU tízszer hatékonyabb, mint a trietil-amin és nyolcszor, mint a második legeredményesebb TMEDA.^[86] Az alkoholok közül pedig azok bizonyulnak megfelelőnek, amelyek vizes oldatra vonatkoztatott konjugált savpárjuk pK_s értéke kisebb, mint az amidpárjuk protonált alakjáé, azaz elég savas tulajdonságúak az utóbbiak protonálásához, mint ahogy ez a pentafluorofenol, 2,4-dinitrofenol esetén tapasztalható, ha minden esetben TEA a partnerük. Az alkoholok kis mennyisége

továbbá arra enged következtetni, hogy a katalitikus mechanizmusban fejthetnek ki fontos szerepet, mivel ilyen arányokban nem képesek megváltoztatni az oldószer tulajdonságait. Az alkoxikarbonátok sikertelen hidrogénezése pedig azt jelenti, hogy az alkoholok, hasonlóan a vízhez, feltehetőleg elősegítik a CO₂ beékelődését a katalitikusan aktív köztermékek fém-hidrogén kötésébe, és nem egyszerűen az amin protonálásához szükségesek annál is inkább, mert a hangyasav még jobban protonálja az aminosokat, mint az alkoholok többsége, viszont eddig nem talált bizonyításra, hogy a hangyasavképződés autokatalitikus lenne.^[87,88]

Leitner és munkatársai a katalizátorok optimalizálását a komplex vegyületek foszfin ligandumainak változtatásával oldották meg. Az utóbbiak természete jelentősen befolyásolja a katalitikus aktivitást a $[(\text{cod})\text{Rh}(\mu\text{-Cl})_2]$ prekursor esetében. Az egyfogú PR₃ képletű ligandumoknál a bázikusság és a sztérikus hatások jelentenek fontos beható tényezőket. Hasonló méretű és közepesen bázikus $pK_s(\text{HPR}_3^+) \sim 4$ foszfinok esetében tapasztalható a legnagyobb aktivitás. Az ennél savasabb ligandumok jelentősen csökkentik a katalizátor hidrogénező képességét. Ugyanakkor hasonló bázicitás mellett a sztérikus hatás jut döntő szerephez, mivel a foszfin méretének növekedésével csökken az aktivitás. A 180°-nál nagyobb Tolman kúpszögű ligandumok már nem alkalmasak aktív katalizátorok kialakítására. Ezek a következtetések viszont nem alkalmazhatók a kétfogú ligandumokra.^[5] Tai és munkatársai Ru alapú prekursorokból kiindulva vizsgálta a ligandumok hatását a katalizátorok hatékonyságára. Leitner és munkatársai eredményeivel szemben nem tapasztaltak korrelációt az egyfogú ligandumként szereplő foszfinok bázikussága és a komplexek katalitikus aktivitása között, melyből következik, hogy ebben a katalizátor csoportban az elektromos faktorok nem domináló hatásúak. Ugyanakkor egy szűk foszfincsaládon belül mégis megfigyelhető az ilyen összefüggés, a $\text{PPh}_2\text{Me} < \text{PPh}_3 < \text{PPhMe}_2 = \text{PMe}_3$ sorrendben. A kétfogú ligandumoknál a kevésbé bázikus *bisz*-difenil-foszfino-csoporton belül a kisebb kúpszögűek a hatékonyabbak, míg a bázikusabb *bisz*-diciklohexil-foszfino ligandumoknál ennek épp a fordítottja észlelhető: nagyobb kúpszög esetében nagyobb aktivitás érhető el. Mindemellett a két leghatékonyabb katalizátor a legkisebb kúpszögű ligandumot tartalmazza. A foszfinok bázicitása fontos szerephez jut egyrészt a fémhez való kötődés során, másrészt ez határozza meg a fém-hidrogén kötés bázikusságát is, ami elősegíti a hidrogén vándorlását a szén-dioxid oxigénatomjára. Alkoholok távollétében ezekben a rendszerekben nem képződött hangyasav, tehát valamilyen protonforrás itt is szükségeltetik a reakció

megvalósításához. Habár eddig a legelterjedtebben a vizet és a metanolt használták kokatalizátorként, azonban kiderült, hogy az ennél savasabb karakterű alkoholok még hatékonyabbak. Emellett a nagy méretű segédanyagok már itt sem alkalmasak a reakciósebesség növelésére, függetlenül azok pK_s értékétől.

A CO_2 és a H_2 mellett több segédgáz hatását vizsgálva megfigyelték, hogy 40 bar feletti nyomásnál nagy mennyiségű gáz oldódik a folyadékban, ezáltal jelentősen változik az oldat viszkozitása, diffúziós koefficiense és a gázok oldhatósága. Ennek megfelelően az etán háromszorosan csökkenti a rendszer aktivitását, míg a CHF_3 1,2-szer megnöveli azt, ami valószínűleg a két gáz polaritásának különbözőségéből adódik. Továbbá a nem protikus adalékanyagok akkor fejtenek ki jótékony hatást, ha mérsékelten erősen kötődnek a komplexhez vagy hidrogénkötéseket alakítanak ki. Ez utóbbi képesség hiányában a THF és a benzol akár csökkentheti a rendszer aktivitását, viszont a MeCN és a DMSO hatására 9- és 18-szor nagyobb reakciósebesség érhető el.^[89] Lindner és munkatársai ennek megfelelően kifejezetten olyan komplexeket terveztek, amelyek a foszfinok mellett gyengébben kötődő ligandumokat is tartalmaznak a szabad koordinációs helyek biztosítása érdekében. A $[\{RhCl(\eta^2-P-O)_2\}BPh_4]$ hatására $100\ h^{-1}$ óránkénti ciklusszámot értek el.^[90]

2.7.2. Hangyasavképződés szuperkritikus szén-dioxidban

A CO_2 73 bar nyomás felett és $31^\circ C$ -nál nagyobb hőmérsékleten szuperkritikus állapotba kerül, amivel sűrűsége a folyadék és a gázfázis közötti értéket veszi fel. Számos szerves szintézisnél biztosít kitűnő reakcióközeget, ami elsősorban a reagensek tökéletes elegyedésének köszönhető ebben az egyedi fázisban.^[31] Érvényes ez a szén-dioxid hidrogénezésre is, miközben érdekes módon az $scCO_2$ nemcsak közegként van jelen, hanem szubsztrátumként is szerepel a katalízisben. Az előbbieken túlmenően a hidrogén oldhatósága a szuperkritikus fázisban sokkal nagyobb, mint bármely más oldószerben. Így, például 205 bar teljes CO_2/H_2 nyomásnál $50^\circ C$ -on a H_2 koncentrációja 3,2 M a $scCO_2$ -ben, ezzel szemben hasonló körülményeknél THF oldószerben ez az érték mindössze 0,4 M. Így nem meglepő, hogy Noyori és munkatársai érte el a legnagyobb 420 000 TON ciklusszámot a Ru-komplexek által katalizált $scCO_2$ hidrogénezésekor, ami messze meghaladja a szubkritikus rendszerekben tapasztalt eredményeket. Ez a szuperkritikus állapot olyan további kivételes tulajdonságainak köszönhető, mint a nagy diffúziós koefficiensek és az előnyös tömegtranszport, valamint a

fémkomplexek körüli szolvátburok teljes hiánya.^[91] A szerves oldószerekben aktívnak bizonyult katalizátorok számos esetben nem alkalmazhatóak a $scCO_2$ hidrogénezésében, ami mögött egyfelől oldhatósági problémák állnak, másrészt a fémkomplexek nem mindig stabilisak ilyen erélyes körülmények között, valamint feltehetőleg inaktív karbonáto-komplexek képződésével is számolni kell.^[5] Míg a $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ és a $[RuCl_2(PMe_3)_3]$ prekursorok a szubkritikus rendszerekben közel hasonló aktivitást mutatnak, addig az előbbi komplex $scCO_2$ -ban rosszul oldódik, ami már közvetlenül megnyilvánul a katalitikus rendszer hatékonyságában is.^[91]

Aminok és kis mennyiségű protikus jellegű adalékanyagok jelenléte itt is elengedhetetlen a nagy reakcióhozamok elérése végett, sőt bázisok hiányában általában nem tapasztalható hangyasavképződés. A hidrogénezés ezért akár szilárd K_2CO_3 és KOH hatására is végbemegy, bár ezekkel kis oldhatóságuk miatt mindössze 140 és 260 TON kapható. Trietil-amin alkalmazásával viszont a 7200 katalitikus ciklusszám is elérhető, miközben a $HCOOH/TEA$ arány maximum 1,7; ami tulajdonképpen megegyezik a szerves rendszerekben tapasztaltakkal. Ha dimetil-amint, dietil-amint vagy *n*-propil-amint tartalmaz a rendszer, akkor a megfelelő N szubsztituált formamidok jönnek létre. Ez utóbbiak képződése egy kétlépéses folyamatnak tekinthető, mivel először a katalitikus hidrogénezéssel képződik a hangyasav, ami a szabad aminokkal egy lassúbb lefolyású reakcióban formamidokat képez. Dimetil-amin hatására, például a képződő hangyasavból 99%-os szelektivitással DMF képződik. Ezekben a katalitikus rendszerekben pedig már nem ritka a 150 000 TON ciklusszám sem. Az alkoholok vagy a víz katalitikus mennyiségei hasonlóan jótékony hatást fejtenek ki a hidrogénezés sebességére, mint ahogy az a szubkritikus rendszerekben volt tapasztalható. Érdekes módon 0,1 mmol H_2O teljesen feloldódik a $scCO_2$ -ben, s ezzel akár $1400\ h^{-1}$ TOF érhető el, viszont nagyobb mennyiség esetében a víz egy külön közeget képez a szuperkritikus fázis mellett. Ekkor viszont már $34\ h^{-1}$ óránkénti ciklusszámmra csökken a kezdeti reakciósebesség, ami az adalékanyagok nélküli rendszerekben megfigyelhető értékeknél is kisebbnek bizonyul.^[92] Az alkoholok nagyobb arányokban ugyanolyan hajlamosságot mutatnak egy külön fázis létrehozására, mint a víz. Amíg egyfázisú szuperkritikus rendszerrel állunk szemben, addig könnyen elérhető a $4000\ h^{-1}$ TOF, viszont a második fázis megjelenésével már $1500\ h^{-1}$ óránkénti ciklusszámmra csökken a kezdeti reakciósebesség. Ugyanakkor figyelemreméltó, hogy a két fázis kialakulása nem annyira a reakcióhozamra, mint

inkább a hidrogénezés sebességére hat ki drasztikusan. A különbség a katalitikus ciklusszám esetén mindössze 200-300 TON, viszont az eltérés a kezdeti reakciósebességben akár 1000 TOF is lehet.^[91] További adalékanyagok vizsgálatával az is kiderült, hogy a MeCN és a THF inhibiálják a HCOOH képződést annak ellenére, hogy nem is képeznek külön fázist a scCO₂ mellett.^[93]

Baiker és munkatársai a szuperkritikus CO₂ hidrogénezését kísérelték meg Ru(II)-difoszfín komplexekkel. Ezek közül a [RuCl₂(dppp)₂] bizonyult a legeredményesebbnek, amellyel a DMF szintézisekor 360 000 h⁻¹ óránkénti ciklusszámot értek el, ami kiugróan magas értéknek számít a szuperkritikus rendszerekben is.^[32]

2.7.3. A CO₂ redukciója vizes közegben

A szerves oldószerekben kivitelezett hidrogénezéssel majdnem egyidejűleg hajtották végre a szén-dioxid redukcióját vizes közegben. Kudo és munkatársai KOH-oldatban PdCl₂ segítségével valósították meg a CO₂ hidrogénezését. A kizárólagos terméként kapott kálium-formiát 240°C-on 340 TON ciklusszámban keletkezett, ami összevethető érték a szerves oldószer alapú rendszerekben tapasztaltakkal.^[5] Ugyanakkor a szerves oldószerekben aktív foszfínkomplexek oldhatósági problémák miatt nem alkalmazhatók a vizes közegű katalízisben. Bár különböző arányú alkoholos vizes oldatokban sikerült megvalósítani a CO₂ hidrogénezését, a katalitikus rendszerek mégsem mutattak nagyobb aktivitást, mint szerves analógjaik. Zhang és munkatársai 5:1 arányú EtOH/H₂O elegyben RuCl₃ prekuzorral és szabad trifenil-foszfínnal 200 TON ciklusszámot ért el. Eközben a szerves rendszerekhez hasonlóan aminok és szabad foszfín nélkül a katalízis nem megy végbe.^[26] Karakhanov és munkatársai a szerves oldószerben aktív katalizátorok vízben való rossz oldódásán és ezzel a hidrogénezés hatékonyságán különböző felületaktív anyagokkal tudott javítani. Vizes aminos közegben RhCl₃/PPh₃ elegyből kiindulva tanulmányozták a szén-dioxid hidrogénezését olyan vegyületek jelenlétében, mint a cetiltrimetil-ammonium-bromid, a cetilpiridínium-klorid, a polietilén-oxid és a ciklodextrin. Az utóbbi két anyaggal trietil-amin közreműködésével 1000 körüli TON ciklusszám kapható. Az optimális H₂O/amin arányt 0,2 értéknél tapasztalták. A víz tartalmának növelésével csökkent a hangyasav hozama. Az aminok itt is nélkülözhetetlen hozzátartozói a hidrogénezésnek, közülük a dimetil-amin és a TEA bizonyultak a leghatékonyabbnak, s az előbbivel már 2150 TON is elérhető. Említésre méltó,

hogy a Na_2CO_3 is megfelelő bázisként szolgál, hatására 1312 TON ciklusszám kapható.^[94]

A hatékony vizes közegű hidrogénezésre valódi, s egyúttal kézenfekvő megoldást mégis a vízdoldható katalizátorok jelentik. Ez utóbbiak kifejlesztése érdekében a szerves oldatokban már hatékonynak bizonyult katalizátorokat vízdoldhatóvá alakították úgy, hogy a bennük lévő ligandumokhoz olyan poláris szubsztituenseket kapcsoltak, mint az $-\text{OH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{NH}_2$. Ugyanez az eredmény érhető el, ha a komplex vegyületek kialakításakor eleve vízdoldható ligandumokat használnak, mint az edta és a pta. Eközben a homogénkatalitikus vizes közegű CO_2 hidrogénezésében olyan ligandumok dominálnak a katalizátorok kiépítésekor, mint a *mtpms*, a *mtppts*, a $\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_3$, a $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$, a $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})_3$ és a pta.^[79]

Ugyanakkor meglepő, hogy az első vízdoldható katalizátorral végzett kísérlet után csaknem 15 évvel később közölték az első tisztán vizes közegű hidrogénezést. Taqi-Khan és munkatársai a $\text{K}[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{edta-H})\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ komplexszel hajtotta végre a CO_2 redukcióját semleges vizes oldatban, viszonylag enyhe körülmények között, miközben a hidrogénezés kezdeti sebessége 250 TOF volt.^[95]

Leitner és munkatársai szulfonált foszfint tartalmazó ródiium-származékokkal sokkal hatékonyabb rendszereket dolgoztak ki, mint amilyeneket a szerves oldószerekben lehet elérni az ezekkel rokon Wilkinson-komplexszel. A leghatékonyabbnak a $[\text{RhCl}(\text{mtppts})_3]$ katalizátor bizonyult, amelynek 1 mol mennyiségével 3440 mol hangyasav képződött. A kísérleti eredmények azt erősítik meg, hogy vizes oldatokban a szerves oldószerekkel ellentétben a HCOOH sohasem múlja felül a hozzáadott aminok mennyiségét, sőt ez utóbbiak hiányában nem történik hangyasavképződés, ami arra enged következtetni, hogy ezeknek az anyagoknak sokkal összetettebb a szerepük a reakciótermék egyszerű stabilizálásánál. Ugyanakkor nem mutatható ki egyértelmű kapcsolat az aminok bázikussága és a reakció sebessége között, mint ahogy az megfigyelhető a szerves rendszerek esetén, viszont a HCOOH mennyisége és az amin által felvett CO_2 között korreláció észlelhető.^[96] Joó és kutatócsoportja a Rh és a Ru *mtpms*- és pta komplexeivel végezte el a CO_2 hidrogénezését amin mentes oldatokban, viszont a katalitikus ciklusszámok messze elmaradtak a bázisokat tartalmazó rendszerekben elértéktől.^[4]

2.8. Karbonátok hidrogénezése átmenetifém-komplexekkel

Az eddig vizsgált rendszerekhez hasonlóan, a vizes közegű CO_2 hidrogénezés hatékonyságának is záloga az aminok hatása a reakció termodinamikai paramétereire, illetve néhány esetben a katalitikusan aktív közttermékek kialakulására is. Ezen segédanyagok hiányában nagyon kis sebességgel megy végbe a redukció és nem egyszer előfordul, hogy egyáltalán nem történik hangyasavképződés. Ennek ellenére Joó és kutatócsoportja széleskörű kutatásainak eredményei azt bizonyítják, hogy aminok nélkül majdnem hasonló hatékonyságú vizes rendszerek alakíthatók ki, mint az előbbi bázisok közreműködésével. Vizsgálataikban úgy találták, hogy a szén-dioxid vizes oldatban három potenciális szubsztrátumot képez a hidrogénezés számára: $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ (10. ábra). Ezek közül a hidrogén-karbonát-ionok játszhatják a fő szerepet, tekintettel arra, hogy a NaHCO_3 hidrogénezésekor érhető el a legmagasabb TON érték. Ezzel szemben a szabad szén-dioxid redukciójakor tapasztalható a legkisebb hangyasav hozam. Ezeknél a folyamatoknál kizárólag formiátok keletkeznek.^[4,79,97-100]

A $[\text{RuCl}_2(\text{pta})_4]$ komplex esetében behatóan tanulmányozták a NaHCO_3 hidrogénezés kinetikáját is. A folyamat elsőrendűnek tekinthető a katalizátor koncentrációjára nézve és a HCO_2^- képződése nem lineáris a H_2 nyomásának növekedésével. Eközben a pH jelentősen befolyásolta a reakció kimenetelét. Amíg 10,5 értéknél elenyésző volt a hangyasavképződés, addig pH 5,9 esetén 70 h^{-1} TOF értéket kaptak.^[63]

A $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtpms})_2\}_2]$ hasonlóan eredményesen hidrogénezi a nátrium-hidrogén-karbonát vizes oldatát, sőt ebben az esetben egy kicsivel nagyobb hozam kapható. Enyhe reakció körülmények között 200 TON tapasztalható, ami 54 h^{-1} óránkénti ciklusszámnak felel meg. Erélyesebb paramétereknél akár a 9600 h^{-1} TOF érték is elérhető, bár a katalitikus ciklusszám nem növekszik ilyen mértékben, mindössze 300 TON marad.^[62] Az előbbi komplexbe nitrozil ligandumot építve, olyan vegyület képződését remélték, amelyben a Ru–H kötés az új csoport hatására sokkal nagyobb mértékben polarizálódik. Ez végső soron a hidrogénezés hatékonyságát növelhette volna. A hidrogén-karbonátok redukciójában a kapott $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{mtppts})_2]$ bár kisebb mértékben hidrogénezt, mint az előbbi $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtpms})_2\}_2]$, viszont így is eredményes Ru-katalizátornak tekinthető a $200\text{--}400 \text{ h}^{-1}$ TOF értékkel a többi hasonló karakterű vegyület között.^[97] A $[\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}_2]$ és a

[{RuCl₂(η⁶-*p*-cimén)}₂] komplexek pta jelenlétében *in situ* képeznek aktív katalizátorokat a karbonátok hidrogénezéséhez. A kapott rendszerekben 100 bar H₂ nyomásnál 900 TON katalitikus ciklusszámot eredményeznek, miközben a kezdeti reakciósebesség 300-400 h⁻¹ között mozog.^[98]

A hidrogén-karbonátok sikeres redukálása felvetette a vízben rosszul oldódó CaCO₃ homogénkatalitikus hidrogénezésének lehetőségét. Bár a szubsztrátum kezdetben szilárd fázist képez a katalizátort tartalmazó oldat mellett, azonban CO₂ hatására a kalcium-karbonát beoldódik a folyadék fázisba, miközben hidrogén-karbonát-ionokat biztosít a formiát képződéséhez. A pH értékétől függően az oldatban különböző ionok, illetve ionasszociátumok vannak jelen.^[101] Savas közegben, például jelentős a [CaHCO₃]⁺ koncentrációja, ugyanakkor a HCO₃⁻ széles pH tartományban hozzáférhető a katalízis számára.

A [RhCl(*m*tppps)₃], a [{RuCl₂(*m*tppps)₂}₂] és a [RuCl₂(pta)₄] katalizátorok aktívnak bizonyultak a vizes CaCO₃ szuszpenzió hidrogénezésében. Az elért katalitikus ciklusszámok 30–370 TON tartományon belül vannak, ugyanakkor a [{RuCl₂(*m*tppps)₂}₂] esetében tapasztalt legnagyobb kezdeti reakciósebesség alig éri el a 27 h⁻¹ TOF értéket.^[4] Ez utóbbi komplex kapott eddig nagyobb figyelmet a CaCO₃ hidrogénezésében, bár a mélyreható vizsgálatok ebben az esetben is hiányoznak.^[62] Mindenesetre annyi bizonyos, hogy a NaHCO₃ hidrogénezésével szemben, a mészkő szuszpenziójának redukciója sokkal kisebb kezdeti sebességgel halad, s a képződött formiát koncentrációja is elmarad az előbbi rendszerben tapasztaltaktól. Amíg a NaHCO₃ 90%-ban alakult át, addig azonos körülményeknél a CaCO₃ mennyiségének mindössze 25%-a hidrogéneződött. A kisebb reakciósebesség egyik magyarázata lehet, hogy a vízben rosszul oldódó karbonátnak a katalízis megkezdése előtt még HCO₃⁻-t kell képezni a szén-dioxiddal. Ugyanakkor feltételezések szerint ebben a rendszerben a reakciótermék inhibálja a redukció további előrehaladását. Ez a jelenség meglepő módon a NaHCO₃ hidrogénezésekor nem lépett fel.^[102]

Összességében az eddigi eredmények azt mutatják, hogy a CaCO₃ redukciója során nem érhető el olyan reakcióhozam, mint a NaHCO₃ hidrogénezésekor. Ennek ellenére figyelemreméltó rendszerrel állunk szemben, hiszen a természetben, nagy mennyiségben megtalálható CaCO₃ és a szabad CO₂ alapján kalcium-formiátot állíthatunk elő, ami több tekintetben is értékes alapanyagnak tekinthető.

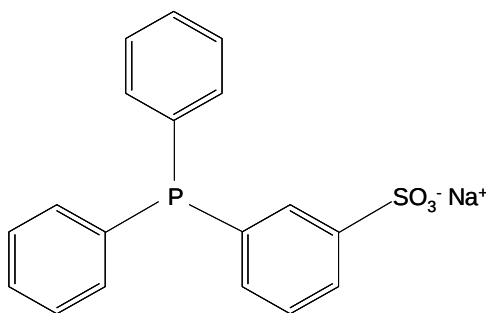
3. KÍSÉRLETI ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

3.1. A vizsgálatok során alkalmazott vegyszerek

A katalitikus hidrogénezések alkalmával a Reanal által forgalmazott általános minőségű kalcium-karbonát és bázisos magnézium-karbonát került felhasználásra. A vizsgálatokhoz a Linde cég biztosította a gázokat, melyek közül a katalízisben részt vevő H_2 99,9%, míg a CO_2 99,99% tisztaságú volt. Ez utóbbiakat mindennemű tisztítás nélkül, közvetlenül a gázpalackokból nyertük. A katalitikus rendszerek inert atmoszférájának kialakításához használt >99,9% tisztaságú N_2 és Ar gázokat már oxigénmentesítő és nedvességmegkötő tölteteken vezettük keresztül, így biztosítva a katalizátorok aktivitásának megőrzését.

Az adalékanyagként szereplő bázikus anyagok közül a dimetil-amint a kereskedelemben kapható 33%-os oldata szolgáltatta (VEB Laborchemie), míg a vizes oldatok formiát-koncentrációjának meghatározásához alkalmazott HPLC eljárás mozgó fázisát tömény, 63,5%-os foszforsavoldatból kaptuk (Finomvegyszer Szövetkezet Budapest, alt.), megfelelő arányú hígítással. A katalizátorok preparálásakor és a hidrogénezést befolyásoló hatások vizsgálatához 96%-os tisztaságú etanolt használtunk (Spektrum3D, puriss.). A mágneses magrezonancia spektroszkópiás mérésekhez 99,99%-os D_2O szolgált oldószerként, ami Cambridge Isotope Laboratories Inc. gyártmányú volt.

A katalitikus vizsgálatok során a hidrogénezésben közvetlenül vagy közvetve résztvevő anyagokat az Aldrich, a Fluka és a Merck Kft finomvegyszer forgalmazóktól szereztük be, és azokat előzetes tisztítás nélkül használtuk fel.

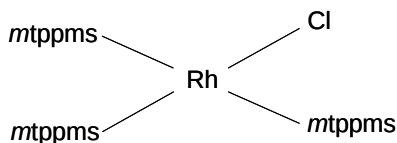


21. ábra. A mtpms szerkezeti képlete.

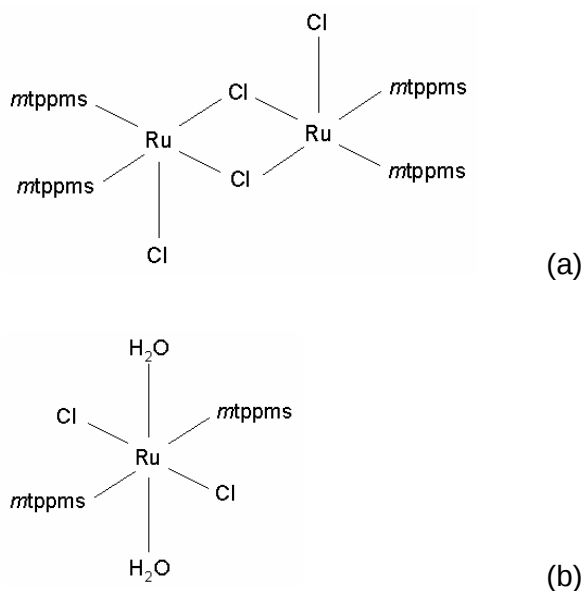
A $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ és a $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ nemesfém-tartalmú vegyületeket a Johnson-Matthey biztosította számunkra. A fémorganikus katalizátorokhoz

szükséges *mtpmps* foszfint az irodalomban közölt recept szerint: a kereskedelemben kapható trifenil-foszfín oleummal történő szulfonálásával, majd a képződött szulfonsav lúgos semlegesítésével állítottuk elő (21. ábra).^[103] A katalitikusan aktív komplexek ligandumaként szereplő foszfín mellett magukat a $[\text{RhCl}(\text{mtpmps})_3]$ és a $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtpmps})_2\}_2]$ katalizátorokat is e hivatkozás alapján szintetizáltuk. Az utóbbi vegyületek előállítása meglehetősen egyszerű folyamat, ahol a kiindulási fém-klorid és a szabad *mtpmps* megfelelő mennyiségeit etanolos oldatban refluxáljuk. A reakcióidő a Rh(I)komplex esetében 20 perc, a Ru-katalizátornál 120 perc volt, miután a kapott téglavörös, illetve világosbarna színű oldatokat inerten szűrtük és mostuk hideg etanollal és acetonnal, ezt követően pedig Ar áramban szárítottuk. A vegyületek azonosítását IR spektroszkópián végeztük PE Paragon 1000 PC FT-IR spektrométer segítségével. A $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtpmps})_2\}_2]$ KBr pasztillában felvett spektrumának karakterisztikus rezgése $\nu(\text{SO})$ 1194 cm^{-1} frekvenciánál jelentkezik, a $[\text{RhCl}(\text{mtpmps})_3]$ esetében ez a jellemző érték 1034 cm^{-1} . 200 MHz típusú spektrométert alkalmazva a Ru(II)komplex D_2O -ban felvett ^{31}P NMR spektrumában 55,3 és 54,8 ppm-nél két széles szingulett látható. A Rh-katalizátor vizes oldatának ^{31}P NMR spektrumában a 34,5 ppm (dd) ($J_{\text{P-P}}=35\text{ Hz}$; $J_{\text{Rh-P}}=140\text{ Hz}$) és 51,04 ppm (széles) ($J_{\text{Rh-P}}=200\text{ Hz}$) 2:1 intenzitású jelek találhatók.

A Rh-katalizátor mind szilárd fázisban, mind oldatban $[\text{RhCl}(\text{mtpmps})_3]$ formában szerepel (22. ábra). A Ru-*mtpmps* komplex viszont normális körülmények között $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtpmps})_2\}_2]$ szerkezetű dimer (23. ábra; a), vízben való feloldódásakor pedig $[\text{RuCl}_2(\text{mtpmps})_2]$ monomerré alakul át, amihez két víz molekula koordinálódik (23. ábra; b) és ilyen formában vesz részt a homogén katalízisben. A $[\text{RhCl}(\text{mtpmps})_3]$ és a $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtpmps})_2\}_2]$ komplexekben a *mtpmps* ligandum a foszfor atomján át kapcsolódik a fémcentrumhoz.



22. ábra. A $[\text{RhCl}(\text{mtpmps})_3]$ szerkezeti képlete.



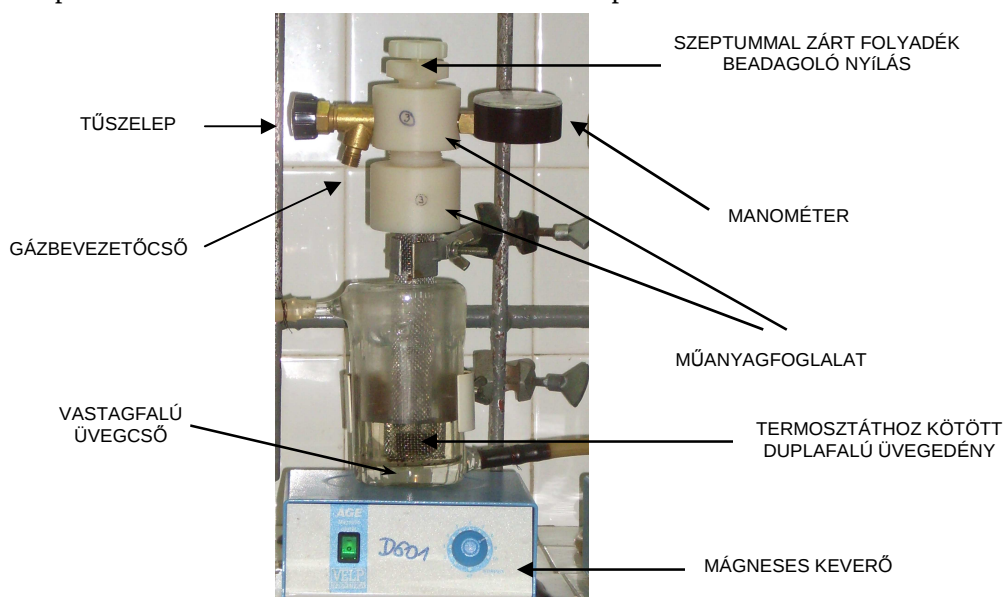
23. ábra. A Ru-mtppps komplex szerkezeti képlete szilárd formában (a) és vizes oldatban(b).

3.2. A katalitikus folyamatok kivitelezésére használt kísérleti technikák

A hidrogénezési és a hidrokaboxilezési reakciókat saját készítésű nyomásálló reaktorokban hajtottuk végre. Segítségükkel speciális, inert körülmények között dolgozhattunk. Ez figyelembe véve a vízdoldható foszfinkomplexek nagy fokú oxigén érzékenységet, elengedhetetlen volt a vizsgálatok sikeres megvalósításához, illetve az eredmények megbízhatósága tekintetében.

A 10 bar nyomásig végzett kísérletekhez a 24. ábrán látható reaktort használtuk, amelynek alsó része speciális, vastag falú üvegből készült. A zárt rendszer legnagyobb terhelhetősége 12 bar. Biztonsági okokból a hidrogénezés alkalmával a reaktor csövét sűrű szövésű acélháló vette körül. A reakciók megkezdése előtt a katalizátor, a szabad foszfin és a karbonátok, illetve egyéb szilárd adalékanyagok bemérésére került sor az üvegedénybe, miután ezt egy manométerrel ellátott műanyagfoglatba erősítettük. Ez utóbbi gázbevezető csapjához egy gumicsövet csatlakoztattunk, amelyen keresztül vákuum segítségével távolítottuk el a levegőt a reaktorból, majd egy váltószelep segítségével anélkül, hogy lecsatoltuk volna ezt a vezetéket, argon gázt bocsátottunk a légterbe. Ennek a műveletnek a többszöri megismétlésével és végül a gázbevezető csap elzárásával értük el a rendszer oxigénmentességét.

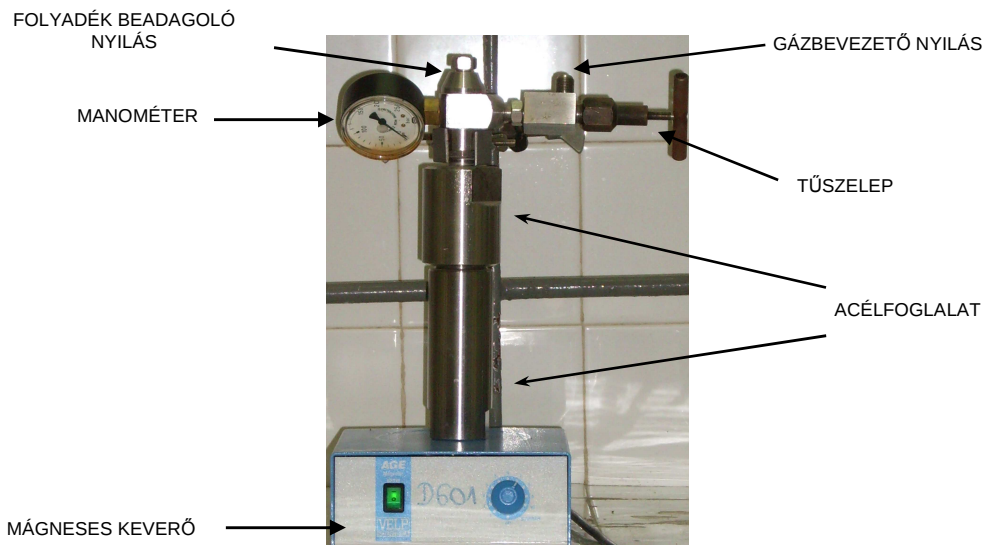
Oldószerként vákuum és Ar alatt levegőtelenített kétszeresen ioncserélt víz szolgált, amelyet az esetlegesen használt összes többi folyékony adalékanyaggal egyetemben fecskendő és speciálisan hosszú tű segítségével juttattuk a rendszerbe, a reaktor felső részén található szilikongumi szeptummal zárt nyíláson keresztül. A megfelelő gázok beadagolása közvetlenül a reduktorral ellátott palackokból történt, a kívánt nyomás szintet pedig a reaktor manométere segítségével állítottuk be. A reakcióelegy folyamatos keverését mágneses keverővel végeztük, az állandó hőmérsékletet egy ultratermosztáttal egybekötött duplafalú üvegedénnyel tartottuk fenn, ami etilén-glikollal volt feltöltve. A kísérlet végeztével a reaktort 10 percre jégfürdőbe állítottuk, megakadályozva a reakciótermék bomlását. A rendszer lehűlése után kieresztettük a gázokat a reaktorból, illetve mintát vettünk a reakcióelegyből az előbbieken említett szeptumon keresztül, amelyet minta előkészítés gyanánt 0,45 µm pórusátmérőjű Porafil membránszűrőn nyomtunk át, majd a kapott oldatot közvetlenül vittük rá a HPLC oszlopra.



24. ábra. A 10 bar nyomású kísérletekhez alkalmazott üvegreaktor.

A nagyobb nyomáson kivitelezett reakciókhoz acélreaktort használtunk, amely maximális nyomásterhelése 150 bar (25. ábra). Ennek a berendezésnek a működési elve megfelel az előbb ismertetett üvegreaktoréval, azzal a különbséggel, hogy az üvegbetét az acéltömb belső furatában helyezkedik el. A folyékony reagensok betöltése a reaktor felső részén elhelyezkedő nyíláson keresztül történik, ami szabaddá válik, miután kicsavartuk a záró funkciót ellátó csavart, miközben a

légtelenítő csövön a folyamatosan kiáramló argon gátolja meg a levegő behatolását a rendszerbe. Ugyanakkor a gázok beadagolása bár közvetlenül a gázpalackokból, de ebben az esetben egy fém csövön keresztül történik, tekintettel a nagy nyomásokra, amelyeknek az előbbi rendszernél használt gumicső nem állna ellen. A szerves anyagokat toluollal történő extrakcióval nyertük ki a reakcióelegyből. Elemzés céljából a mintákat közvetlenül gázkromatografáltuk.



25. ábra. A 100 bar nyomásig alkalmazott acélreaktor.

3.3. A reakciótermékek azonosítására és mennyiségi meghatározására alkalmazott kromatográfiás módszerek

A vízben rosszul oldódó karbonátok katalitikus hidrogénezéséből kizárólag hangyasav vagy annak sói keletkeznek. A reakciótermékek azonosítását és elválasztását az oldatban lévő többi anyagoktól nagyteljesítményű folyadékkromatográfiás eljárással valósítottuk meg, ami egyaránt alkalmas eszközként szolgált a formiát-koncentráció meghatározására. Ez utóbbi paraméter pontos megállapítása végett kalibrációs görbét vettünk fel a $0\text{--}2\text{ mol/dm}^3$ tartományon belül.

A HPLC rendszer egy Waters 501 pumpából és egy Waters 490E UV/VIS detektorból állt, amelyekhez SUPELCOGEL® 610H sztirol-divinil-benzol alapú ioncserélő kolonna és egy $10\text{ }\mu\text{l}$ térfogatú bemérő hurokkal rendelkező Rheodyne injektor társult. Eluensként $0,1\%$ -os foszforsavoldat szolgált, amelyet használat

előtt 0,45 μm pórusátmérőjű Millipore membránszűrőn át szűrtünk. A HPLC pumpa izokratikus üzemmódban működött és 1 ml/perc áramlási sebességgel szállította a mozgó fázist. Az elválasztás a kolonnán szobahőmérsékleten történt, miközben 210 nm hullámhosszon detektáltuk az oszlopról lejövő anyagok fényelnyelését. Ugyanakkor az utóbbival párhuzamosan 205 nm-en is követtük a kromatográfiás csúcsokat, illetve 254 nm-en, a kolonnatöltet esetleges bomlásából származó aromás vegyületek megjelenésének észlelése végett. A kidolgozott elválasztási módszer alapján a katalizátor és a szabad foszfin $5,0 \pm 0,2$ perc, a formiátok pedig $9,5 \pm 0,2$ perc retenciós időnél jelentkeznek.

A hangyasav szerves molekulára történő addíciójának lehetőségét gázkromatográfiás módszer segítségével igazoltuk. A szubsztrátumként szereplő ciklohexénből a katalitikus beépülés során ciklohexán-karbonsav képződik. A katalízisben részt vevő vegyületek elválasztását és azonosítását Hewlett Packard 5890 Series II gázkromatográfval valósítottuk meg, amely Chrompack WCOT Fused Silica 30 m $\times$ 0,32 mm, CP WAX52CB kolonnával volt ellátva. A detektálást lángionizációs detektorral oldottuk meg, miközben vivőgázként Ar szerepelt, melynek nyomása $1,7 \cdot 10^5$ Pa volt. Az injektort és a detektort 250°C-ra állítottuk. A kolonnatér hőmérsékletét egy percre 70°C-on tartottuk, majd 23°C/perc sebességgel fűtöttük fel 220°C-ra. Ilyen kromatográfiás körülmények között a ciklohexén retenciós ideje $2,0 \pm 0,2$ perc, a redukálásából származó ciklohexáné $1,9 \pm 0,2$ perc, a reakciótermékként képződő ciklohexán-karbonsavé $8,8 \pm 0,2$ perc. A katalízis reakcióhozamát a megjelent csúcsok területeinek százalékos arányaiból számítottuk. A kromatogramok kiértékelését, ahogyan a HPLC méréseknél is, Maxima 820 program segítségével valósítottuk meg.

3.4. UV-VIS spektrofotometriás mérések a CaCO_3 hidrogénezés reakciómechanizmusának felderítésére

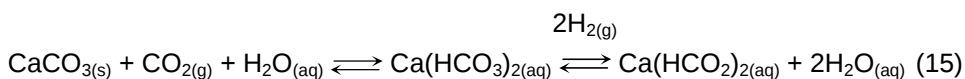
A karbonátok redukációjában részt vevő katalitikusan aktív intermedierek szerkezetének felderítése végett UV-VIS spektrofotometriás méréseket végeztünk. A katalizátort és a nátrium-hidrogén-karbonátot tartalmazó reakcióoldat spektrális változásának nyomon követésére Hewlett Packard HP 8453 diódasoros fotométert alkalmaztunk. A spektrumok felvétele során minden esetben 0,2 mm vastagságú kvarc küvettát használtunk. A spektrális változásokat a gyártó cég által biztosított kezelő- és kiértékelő programmal jelenítettük meg.

4. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

4.1. A CaCO_3 vizes szuszpenziójának hidrogénezése átmenetifém-foszfín komplexekkel

A szén-dioxid homogénkatalitikus redukciója alkalmával a CO_2 a gáztérből oldódik be a folyékony fázisba, de kémiaailag kötött karbonátok alakjában is bevihető a reakcióterbe, ahol a molekuláris hidrogén hatására és a katalizátorok közreműködésével megtörténik a kémiai átalakulás. Vizes oldatban a hangyasav, illetve származékainak keletkezése során minden esetben egynemű reakcióközeggel kell számolni. Ugyanakkor a kalcium-karbonát hidrogénezésének lehetőségével egy újfajta katalitikus rendszer vált elérhetővé, ahol a reakció egyik résztvevőjeként szereplő CaCO_3 szilárd alakban van elkülönülve a katalizátort tartalmazó homogén fázistól. A redukciós folyamatot a szén-dioxid hatására beoldódó karbonát segíti elő azzal, hogy HCO_3^- -t juttat az oldatba, ami már homogénkatalitikus úton alakítható át formiáttá. A HCO_2^- képződése ezáltal egy olyan közegben játszódik le, ahová a katalízis tényleges szubsztrátuma, nevezetesen a hidrogén-karbonát-ionok, a hidrogénezésnek helyet adó folyékony oldattól eltérő, két különböző fázisban elhelyezkedő szénvegyületek, a gáznemű CO_2 és a szilárd CaCO_3 , valamint az oldószer kémiai kölcsönhatása révén jut (26. ábra). Ez az egyedi homogénkatalitikus folyamat motivált abban, hogy ezt, a szén-dioxid redukációjához tartozó kutatási témát alaposan megvizsgáljuk, kiváltképp a kialakítható hidrogénezési rendszerek hatékonysága szempontjából.

A $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$, a $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ és a $[\text{RuCl}_2(\text{pta})_4]$ sikeres alkalmazása a kalcium-karbonát redukációjában,^[4] felvetette más vízzoldható foszfínkomplexek kipróbálását is ebben a figyelemreméltó katalitikus oldatreakcióban. E célból az MTA-DE Homogénkatalízis Tanszéki Kutatócsoportban kifejlesztett fémorganikus katalizátorok közül a teljesség igénye nélkül megvizsgáltuk egynéhány hatékonyságát, amelyekkel eddig a telítetlen szerves vegyületek $\text{C}=\text{C}$ kötéseinek és $\text{C}=\text{O}$ csoportjainak, akár szelektív hidrogénezését eredményesen valósították meg.^[104]



26. ábra. A CaCO_3 hidrogénezésének lépései.

2. táblázat. A CaCO_3 katalitikus hidrogénezése vízoldható ródium- és ruténium-katalizátorokkal.

(Reakció körülmények: 10 μmol katalizátor (kivéve $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]=5 \mu\text{mol}$), 1 mmol CaCO_3 , 10 ml H_2O , $p=8$ bar H_2 , $p=2$ bar CO_2 , 50°C, 1 h, * 0,75 mmol etilén-diamin, ** 3,6 mmol dimetil-amin)

Katalizátor	foszfin/M	$[\text{HCO}_2^-]/\text{mM}$	TON (TOF/ h^{-1})	$\text{CaCO}_3(\text{konverzió})/\%$
$[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$	4	40,2	40,2	20,1
$[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$	6	36,8	36,8	18,4
$[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]^*$	4	0,6	0,6	0,3
$[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$	3	5,5	5,5	2,8
$[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$	4,5	8,2	8,2	4,1
$[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$	6	6,5	6,5	3,3
$[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]^{**}$	4,5	20,6	20,6	10,3
$[\text{RhCl}(\text{pta})_3]$	3	7,8	7,8	3,9
$[\text{RhCl}(\text{pta})_3]$	4	3,4	3,4	1,7
$[\text{RhCl}(\text{cod})(\text{pta})_2]$	2	4,5	4,5	2,3
$[\text{RuCl}_2(\text{pta})_4]$	4	2,3	2,3	1,2
$[\text{RhCl}(\text{cod})(\text{Mepta}^+\text{I}^-)_2]$	2	0,5	0,5	0,3
$[\text{RhCl}(\text{cod})(\text{Mepta}^+\text{I}^-)_2]$	4	0,2	0,2	0,1
$[\text{RhH}(\text{Mepta}^+\text{I}^-)_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$	4	0	0	0
$[\text{RuCl}_2(\text{dppps})_2]$	2	0,9	0,9	0,5
$[\text{RuCl}_2(\text{dppps})_2]$	2	0	0	0

Kísérleteink eredményeit a 2. táblázatban foglaltuk össze, amelyből egyértelműen kitűnik, hogy a katalizátorokban szereplő foszfinok alapvetően megszabják a ródiummal és a ruténiummal kialakítható komplexek aktivitását. Így, például ugyanazon fémcentrum esetén a Mepta^+I^- meglehetősen visszaszorítja a CaCO_3 hidrogénezését a pta ligandummal szemben, hiszen a $[\text{RhCl}(\text{pta})_3]$ hatására elért 7,8 katalitikus ciklusszám jelentősen felülmúlja a 0,5 TON értéket, ami a $[\text{RhCl}(\text{cod})(\text{Mepta}^+\text{I}^-)_2]$ vegyes ligandumú komplexszel kapható. Mindez annak ellenére történik, hogy disszociált állapotban a Mepta^+I^- ligandum pozitív

töltésével a komplexhez képes vonzani a HCO_3^- -t. Habár előfordulhat, hogy a koordinációs szférában a kloridot a jodid helyettesíti, a kialakuló komplex pedig szerényebb katalitikus aktivitást mutat, mint az eredeti kloroszármazék. Ugyanakkor a $[\text{RhH}(\text{Mepta}^+\text{I})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$, feltehetően koordinatív telítettségéből fakadóan, már nem katalizálja ezt a folyamatot. Következésképpen a módosított pta hatására kisebb aktivitású katalizátorok érhetők el, mint a $[\text{RuCl}_2(\text{pta})_4]$ és a $[\text{RhCl}(\text{pta})_3]$ vegyületek foszfinjával. Ugyanez tapasztalható, ha az utóbbi vegyületet cikloooktadiénnel módosítjuk. A $[\text{RhCl}(\text{cod})(\text{pta})_2]$ -el kapott 4,5 TON sem hoz javulást a CaCO_3 redukciójában a $[\text{RhCl}(\text{pta})_3]$ komplexszel elérhető képest.

A kalcium-karbonát hidrogénezésében már eredményesnek bizonyult Rh- és Ru-*mtppps* katalizátorok vizsgálatából kiderült, hogy az általunk választott enyhe reakció körülményeknél is megvalósítható ez a katalitikus folyamat. Ugyan a $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ -el másfélszer nagyobb TOF értéket kaptunk, mint amit korábban 80 bar nyomáson tapasztaltak,^[4] a 8,2 és 40,2 katalitikus ciklusszámok mégis elmaradtak az irodalomban közölt 262 és 372 TON értékektől mind a Rh(I)-, mind a Ru(II)komplex esetében (2. táblázat). Ez utóbbi és a vizsgálatok során maximálisan elért 20%-os CaCO_3 konverzió, az első megközelítésben a kis gáznyomásnak és a rövid reakcióidőnek tudható be. Említést érdemel az is, hogy a ruténium(II)-*mtppps* komplex nagyobb aktivitást mutat, mint a megfelelő ródium-származék, ami ellentétben áll a hidrogénezési reakcióknál általában tapasztaltakkal, miszerint a Ru-katalizátorral szemben a Rh alapú az aktívabb. Ugyanakkor a pta komplexek esetén már a megszokott tendencia érvényesül, mivel a $[\text{RhCl}(\text{pta})_3]$ -al kapott 7,8 TON nagyobb hidrogénezési készségre utal, mint a $[\text{RuCl}_2(\text{pta})_4]$ -al elért 2,3 katalitikus ciklusszám. Továbbá a *mtppps* szubsztituált fenilcsoportjának szulfonált etil- és propil gyökökre való helyettesítése nagymértékben rontott a kialakított foszfinoknak a platinafémekkel alkotott komplexeinek aktivitásán. Míg a $[\text{RuCl}_2(\text{dppps})_2]$ nem katalizálja a folyamatot, addig a $[\text{RuCl}_2(\text{dppets})_2]$ -el mindössze 0,9 TON érhető el.

Az általunk tanulmányozott vízdoldható fémorganikus vegyületek közül kétségtelenül a ródium- és a ruténium *mtppps* komplexei bizonyultak a legaktívabbnak. Egyúttal e két katalizátor esetében kaptuk a hidrogénezésekre a legnagyobb kezdeti reakciósebességeket, hiszen a kísérleti körülményekből fakadóan az egyes katalitikus rendszereknél elért ciklusszámok egyben a TOF értékeknek is megfelelnek. Ezekből kifolyólag a CaCO_3 redukciójára irányuló

részletes kutatásainkat elsősorban a $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ katalizátorral végeztük, illetve kizárólag összehasonlító jelleggel a $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ -el, tekintettel az utóbbi hatásának beható tanulmányozására a NaHCO_3 vizes közegű hidrogénezésében.^[102]

4.1.1. A $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ aktivitása a kalcium-karbonát redukciójában

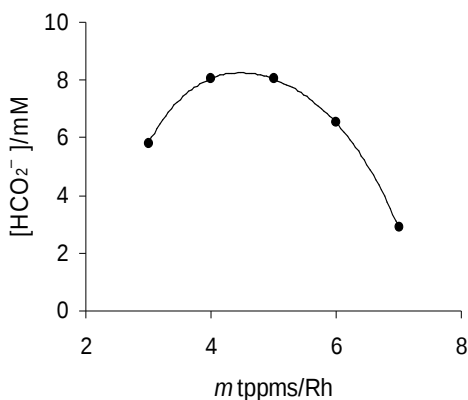
Az átmenetifém-foszfin komplexek hidrogénező képességének vizsgálata jól bizonyítja, hogy a kalcium-karbonát redukciójának kimenetelére, hasonlóan az irodalomból ismert CO_2 rendszerekben tapasztaltakkal, nemcsak a katalitikusan aktív anyagok természete van hatással. A kémiai átalakulás mértékét más tényezők is megszabják, úgymint a szabad ligandumok és a bázikus vegyületek jelenléte. Míg a $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ komplex esetében *mtppps* felesleg nélkül 2,8%-os konverziót kaptunk a kalcium-karbonátra nézve, addig ugyanilyen körülményeknél, 15 μmol szabad foszfin mellett, 4,1%-os átalakulás érhető el. Ugyanakkor, ha az utóbbi katalitikus rendszerhez 3,6 mmol dimetil-amint adunk, a redukció mértéke 4,1%-ról 10,3%-ra növekszik (2. táblázat). Mindemellett a hidrogénezés körülményei és a reakcióidő is nagy valószínűséggel döntő lehet a CaCO_3 átalakításának mértékére nézve.

4.1.1.1. A katalitikus rendszer paramétereinek optimalizálása

Az irodalomból jól ismert, hogy a CO_2 hidrogénezésében részt vállaló komponensek mennyisége, valamint a reakció körülményeinek változása meghatározó jelentőséggel bírnak a katalitikusan aktív köztitermékek kialakulásában, és egyben befolyásolják a folyamat sebességét, valamint a kémiai átalakulás mértékét.^[79] Ezek a jellemző vonások a CaCO_3 redukciójának hatékonyságán is minden bizonnyal visszatükröződnek. Mivel az előbbi tényezők együttes hatása dönti el a hidrogénezés kimenetelét, így fontos azok optimalizálása a szubsztrátum legnagyobb arányú konverziója érdekében, illetve a maximális reakciósebesség elérése végett. Ebből kifolyólag a $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ tartalmú katalitikus rendszerre irányuló vizsgálatainkat a CaCO_3 átalakulását befolyásoló paraméterek hatásának tanulmányozásával kezdtük úgy, hogy azok értékeinek változtatásával nyomon követtük a reakciótermék oldatbeli koncentrációjának alakulását.

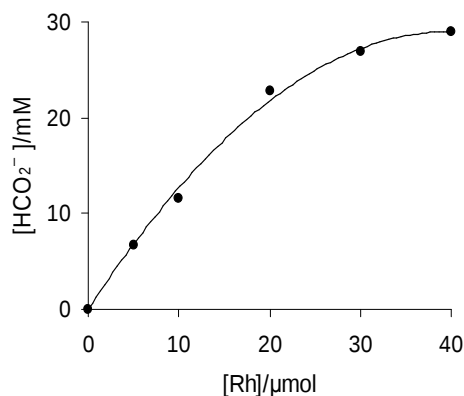
Az átmenetifém-komplexekkel végzett kezdeti kísérleteinkből már kiderült, hogy a katalizátor természete mellett a szabad foszfin jelenléte az oldatban kihat

formiátképződésre (2. táblázat). Az optimális ligandum-fém arány meghatározása ezért fontos állomása a katalitikus rendszerünk optimalizálásának. Ennek felderítése érdekében állandó 10 μmol $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ mellett módosítottuk az oldathoz adott szabad ligandum mennyiségét, figyelemmel kísérve a reakciótermék koncentrációjának változását. A 27. ábrából látszik, hogy a legnagyobb 8,2 mM HCO_2^- érték 4,5:1 mtppps/Rh aránynál érhető el. Bár ebből közvetlenül nem következtethetünk arra, hogy a katalitikusan aktív intermedierekben négy foszfin szerepel, de feltételezhetjük, hogy ilyen koncentráció viszonyoknál ideális feltétel teljesül a hidrogénezés közttermékeinek a kialakulásához.



27. ábra. Az optimális mtppps/Rh arány meghatározása a CaCO_3 hidrogénezésében.

(Reakció körülmények:
10 μmol $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$,
1 mmol CaCO_3 , 10 ml H_2O ,
2 bar CO_2 , 8 bar H_2 , 60°C, 1 h)

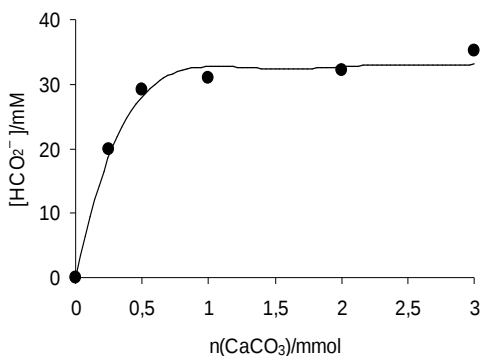


28. ábra. A $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ mennyiségének hatása a CaCO_3 hidrogénezésére.

(Reakció körülmények:
 $\text{mtppps}/\text{Rh}=4,5:1$, 1 mmol CaCO_3 ,
10 ml H_2O , 2 bar CO_2 , 8 bar H_2 ,
60°C, 1 h)

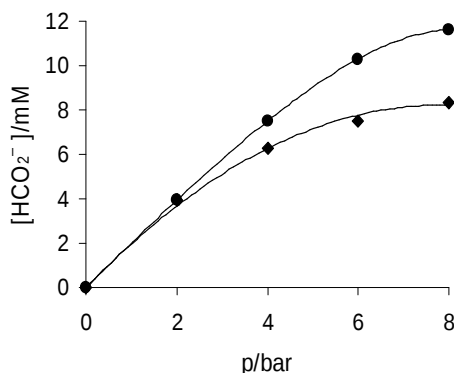
A továbbiakban követve a fentiekben meghatározott optimális mtppps/Rh arányt, a katalizátor koncentrációjának változásából eredő hatást vizsgáltuk a hidrogénezés kimenetelére. Az elvárásoknak megfelelően a ródium(I)komplex mennyiségének növekedésével kezdetben nőtt a képződött formiát koncentrációja, azonban az egyenes arányú tendencia 20 μmol $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ -tól kezdve megtörni látszik és a görbe 40 μmol értéknél telítésbe hajlik (28. ábra). A hidrogénezés visszaszorulásának hátterében feltételezésünk szerint az áll, hogy adott 10 bar gáznyomáson – amit igazolni látszik a későbbi kinetikai jellegű vizsgálataink (35. ábra) – 60°C-on nem képes 30 mM körüli koncentrációnál

töményebb formiátoldat képződni. A katalizátor mennyiségének növelésével tehát csak ennek a határértéknek az elérési ideje csökkent le, azaz nőtt a reakció sebessége. A további kísérleteink során figyelembe véve a formiát lineáris képződési tartományát, 10 μmol $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ komplexet használunk a hidrogénezések alkalmával, a szabad *mtppps* mennyiségét pedig 15 μmol -nak vettük annak érdekében, hogy teljesüljön az optimális 4,5:1 *mtppps*/Rh arány.



29. ábra. A CaCO_3 hidrogénezésének függése a szubsztrátum mennyiségétől.

(Reakció körülmények:
10 μmol $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$,
15 μmol *mtppps*, 10 ml H_2O ,
2 bar CO_2 , 8 bar H_2 , 60°C, 15 h)



30. ábra A gáztér nyomásának hatása a CaCO_3 redukciójára.

(Reakció körülmények:
10 μmol $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$,
15 μmol *mtppps*, 1 mmol CaCO_3 ,
10 ml H_2O , ● 2 bar H_2 , ■ 2 bar CO_2 ,
60°C, 1 h)

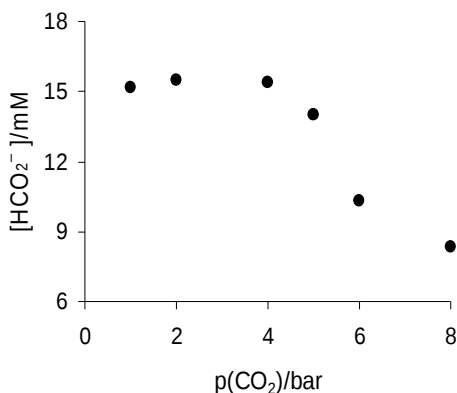
Természetesen a katalízis alakulásában nemcsak a katalizátornak, hanem magának a szubsztrátumnak a mennyisége is irányadó lehet. Mivel ez utóbbit az általunk vizsgált katalitikus rendszerben a HCO_3^- teszi ki, így a kalcium-karbonáton kívül, a CO_2 hidrogénezésre gyakorolt hatásával is számolni kell, hiszen mindkettő befolyásolja a hidrogén-karbonát képződését (26. ábra). Előbb azt vizsgáltuk, hogy a kalcium-karbonát mennyisége hogyan hat a redukció kimenetelére. Eredményeink szerint, ahogy a katalizátor oldatbeli tartalmának módosításánál is megfigyelhető volt, a vizsgált paraméter kezdeti változása, azaz a kalcium-karbonát megjelenése és mennyiségének kis mértékű növelése fokozza a formiát képződését. Ugyanakkor 0,5 mmol-tól kezdve a redukció mértéke alig változik, a szubsztrátum mennyiségének növelése már nem eredményez jelentős formiát képződést (29. ábra). Az így elért 35 mM HCO_3^- koncentráció közel

ugyanolyan nagyságú, mint ami a katalizátorfüggés görbéjének telítési szakaszában mérhető annak ellenére, hogy az utóbbinál alkalmazott 1 óra helyett itt 15 óra volt a reakcióidő. Következtetésünk szerint a reakciótermék további képződésének nem a kalcium-karbonát és természetesen nem is a katalizátor mennyisége szab határt. Nem kizárt, hogy a kísérleteknél alkalmazott alacsony, 2 bar CO_2 parciális nyomás, valamint a további reakció körülmények nem kedveznek a hidrogénezés folytatódásának.

A fenti feltételezés fényében a szén-dioxidnak a hidrogénezésre gyakorolt hatásának tanulmányozása fontos része ennek a kutatási témakörnek. Mivel a katalitikus rendszer gáztere hidrogént is tartalmaz, így célszerűnek tűnt párhuzamosan vizsgálni a CO_2 és a H_2 nyomásainak a hidrogénezésben betöltött szerepét, amit a reakcióoldat formiát-koncentrációja alakulásán keresztül ítéltünk meg. Az egyes gázok hatásának pontos tisztázása érdekében először állandó 2 bar szén-dioxidnál emeltük a H_2 nyomását. Majd ugyanezt fordítva is elvégeztük: 2 bar hidrogén mellett fokozatosan növeltük a CO_2 parciális nyomását úgy, hogy közben a rendszer teljes nyomása nem haladta meg a 10 bar-t. A 30. ábrán láthatók a HCO_2^- koncentráció változásának görbéi, melyekből kitűnik, hogy mindkét esetben növekszik a redukció mértéke a nyomással, azonban ez a H_2 esetében valamivel jobban érvényesül. Eközben a görbék 8 bar-nál egyszerre hajlanak telítésbe és minden bizonnyal a gázok nyomásának ilyenfajta egyoldalú növelése, már nem vezet további formiát képződéshez. Mindezek ellenére már kitűnik, hogy a hidrogén az adott vizsgálati körülményeknél valamivel nagyobb hatással van a redukcióra, mint a szén-dioxid. Természetesen ez csak egy meghatározott CO_2 tartalom mellett érvényesülhet, amikor még biztosított a CaCO_3 viszonylag hatékony beoldódása. Következésképpen léteznie kell egy olyan optimális CO_2 és H_2 nyomásaránynak, amely a legnagyobb formiát képződést eredményezi. Ennek kiderítése végett 10 bar-on folytattuk vizsgálatainkat, miközben fokozatosan változtattuk a szén-dioxid és a hidrogén egymáshoz viszonyított parciális nyomásait (31. ábra). Eredményeink alapján ideálisnak az 1:4 CO_2/H_2 arány bizonyult, amelynél valószínűleg optimális mértékben van az oldatban a CO_2 , ami a HCO_3^- képződéséhez nélkülözhetetlen, illetve a hidrogén, ami a redukció lefolyását biztosítja.

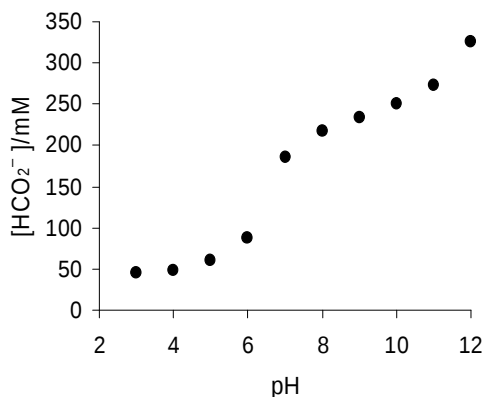
A szén-dioxid hatását kutató vizsgálatainkból észrevehető, hogy a gáztér CO_2 tartalmának növelése nem vezetett a CaCO_3 hidrogénezésének kiugró javulásához azon a 10 bar teljes nyomáson, amelynél a reakció körülmények optimalizálásához

elvégzett kísérleteket biztonságosan tudtuk megvalósítani az általunk alkalmazott üvegreaktorban. Ugyanakkor a reakcióedény térfogata alapján a 2 bar szén-dioxid nyomás már így is több mint tízszer nagyobb mennyiséget tesz ki, mint ami a kalcium-karbonát teljes átalakulásához szükséges. Maximális konverzió esetén pedig mindössze 0,2 bar-nyi csökkenés lenne tapasztalható a rendszerben. Mindemellett a hidrogénezési kísérletek végeztével a gáztérben uralkodó nyomás alig változott észrevehetően a kiindulási 10 bar-hoz képest. Ebből is következik, hogy a rendszer a hidrogén mellett még jócskán tartalmaz szén-dioxidot. Ezzel szemben 60°C-on, 35 mM-nál nem kapható nagyobb formiát-koncentráció, ami az 1 mmol CaCO_3 -ra számított 200 mM-hoz képest csak 17%-os CaCO_3 konverziót jelent. Tehát a 2 bar CO_2 nyomás feltehetően nem biztosít megfelelő körülményt a kalcium-karbonát maradéktalan redukciójának. A hidrogénezés jelentős fokozódása feltehetően ennél nagyobb gáznyomásnál várható.



31. ábra. A H_2 és a CO_2 parciális nyomásának hatása a formiát képződésére.

(Reakció körülmények:
 $10 \mu\text{mol } [\text{RhCl}(\text{mtpmps})_3]$,
 $15 \mu\text{mol mtpmps}$, 1 mmol CaCO_3 ,
 $10 \text{ ml H}_2\text{O}$, $p_{\text{teljes}}=10 \text{ bar}$, 60°C , 1 h)



32. ábra. A reakcióoldat pH értékének hatása a CaCO_3 hidrogénezésére.

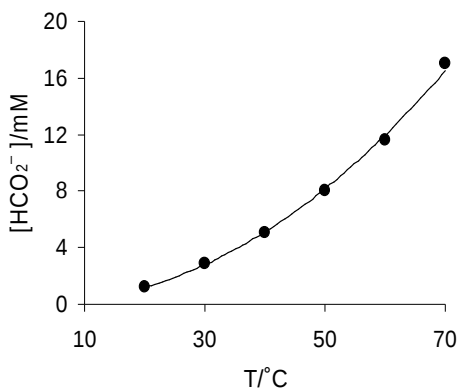
(Reakció körülmények:
 $10 \mu\text{mol } [\text{RhCl}(\text{mtpmps})_3]$,
 $15 \mu\text{mol mtpmps}$, 1 mmol CaCO_3 ,
 $10 \text{ ml foszfátpuffer-oldat}$, 2 bar CO_2 ,
 8 bar H_2 , 60°C , 15 h)

A hidrogén-karbonát-ionok képződése és ezzel a redukció kimenetele nagyban függ az oldat pH értékétől, amit a CaCO_3 hidrogénezése során a CO_2 nyomása határoz meg. Eddigi vizsgálataink azt mutatták, hogy minden esetben a katalízis végeztével, miután a reaktort gázmentesítettük, a reakcióelegy pH-ja 6,5;

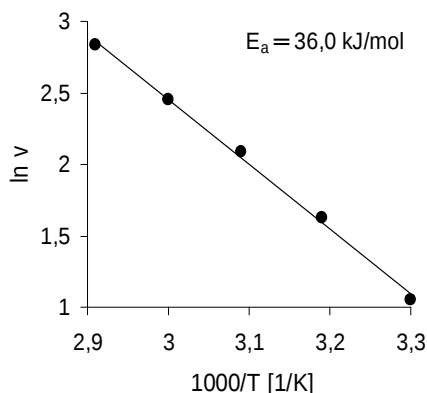
tehát közel semleges kémhatású volt. Azonban becslésünk alapján 2 bar szén-dioxid nyomás alatt, mint ahogy ez várható, az oldat kémhatása valójában sokkal kisebb, 4,6 értéknek adódik.^[101] Mindemellett érdemesnek tűnt megbizonyosodni arról, hogy mesterségesen beállítva az oldat pH-ját, hogyan viselkedik a rendszer a hidrogénezés hatékonysága tekintetében. Ennek megválaszolása érdekében reakcióközegként 0,2 M NaH_2PO_4 -oldatot használtunk, amelyet 85%-os foszforsavoldattal, illetve 1 M NaOH -oldattal állítottunk megfelelő kémhatásúra. Első ránézésre a háromtól tizenkettőig terjedő pH tartományon belül a formiát-koncentráció a vártan megfelelően növekszik a lúgos oldatokban, ami a hidrogén-karbonát-ionok nagyobb mértékű képződésével indokolható, míg savas közegben az előbbinél kisebb értékeken állapodik meg (32. ábra). Ugyanakkor, ha megfigyeljük a 4 pH-nál elért 50 mM értéket, akkor láthatjuk, hogy sokkal nagyobbak adódik a 30 mM-hoz képest, amit hasonló körülményeknél értünk el az oldat pufferelése nélkül. Bár a két rendszer kémhatása ugyanaz, összetétele mégis különbözik, ami szemmel láthatóan jelentős eltéréseket idéz elő a hidrogénezés kimenetelében. Ez utóbbi látszik érvényesülni a bázikus pH tartományban is, amikor a hidrogénezésből kapott formiát-koncentráció jelentősen túllépi azt a 200 mM korlátot, ami az általunk vett 1 mmol kalcium-karbonátból képződhet maximálisan. Figyelembe véve azt a tényt, hogy a teljes CaCO_3 átalakulást jelentő 200 mM és annál nagyobb értéknél az oldat továbbra is zavaros maradt, azaz nem fogyott el a kalcium-karbonát, arra enged következtetni, hogy a szén-dioxidot nem a karbonát, hanem a puffereelt oldatban lévő NaOH kötötte meg nagyrészt. Tulajdonképpen ezzel magyarázható a savas közegben kapott nagyobb formiát-koncentráció az eredeti, nem puffereelt oldatban végzett hidrogénezéshez képest, és a 100%-os CaCO_3 átalakulást meghaladó formiát képződés is a bázikus kémhatású oldatokban.

A kalcium-karbonát hidrogénezésére kialakított rendszer paramétereinek optimalizálása során a hőmérséklet szerepét vizsgáltuk utoljára, ami tekintettel a redukció részfolyamatainak sokaságára, az azokra vonatkozó összesített hatásként értendő. Az 1 órás reakciók során, a 20-70°C tartományban a formiát-koncentráció exponenciális növekedést mutat, amiből azt a következtetést vontuk le, hogy a kezdeti reakciósebesség lényegesen függ a hőmérséklettől (33. ábra). A kapott eredmények megengedik, hogy meghatározzuk a teljes hidrogénezés aktiválási energiáját. Ez az érték 36 kJ/mol-nak felelt meg, ami a több lépésből álló folyamat egészére értendő (34. ábra). Ebbe feltétlenül beletartozik magán a HCO_3^-

redukcióján kívül, a CO_2 beoldódása a vizes oldatba, a hidratált állapotú szén-dioxid reakciója a szilárd kalcium-karbonáttal, valamint a H_2 beoldódása egyaránt, s mint a későbbi vizsgálatok során tapasztaltuk a reakciótermék párhuzamos bomlási folyamata is. Ez az aktiválási energia nagyságát tekintve összemérhető azokkal, amelyeket a CO_2 vizes közegű hidrogénezésekor tapasztaltak a $\text{K}[\text{RuCl}(\text{edta-H})]$ tartalmú rendszerben, ami 31 kJ/mol-nak bizonyult^[95] és a $[\text{RhCl}(\text{mtppts})_3]$ komplexszel elért 25 kJ/mol értékkel.^[5]



33. ábra. A hőmérséklet hatása a CaCO_3 átalakulására.
(Reakció körülmények:
10 μmol $[\text{RhCl}(\text{mtppts})_3]$,
15 μmol mtppts, 1 mmol CaCO_3 ,
10 ml H_2O , 2 bar CO_2 , 8 bar H_2 , 1 h)



34. ábra. A vizes CaCO_3 szuszpenzió hidrogénezés aktiválási energiájának meghatározása.
(lnv: a 33. ábrán bemutatott hőmérséklet függés formiát koncentrációinak természetes alapú logaritmus értékei)

A hidrogénezésben közvetlenül részt vevő anyagok mennyiségének és a közeg pH értékének, illetve a rendszer hőmérséklet változásának a kalcium-karbonát katalitikus hidrogénezésére gyakorolt hatásának vizsgálatából elmondhatjuk, hogy a redukció kimenetelét a folyamat paramétereinek finom egyensúlya szabja meg. Az eddigi vizsgálatok megengedik, hogy megválasszuk azt az optimális reakció körülményt, amelynél a legnagyobb mértékű termékképződésre számíthatunk. Ennek megfelelően megállapítottuk, hogy rendszerünkben elsősorban 4,5:1 mtppts/Rh aránynál és 1:4 H_2/CO_2 parciális nyomásviszonyoknál érvényesül az előbbi kritérium. További vizsgálataink megtervezésekor éppen ezért ezen paramétereket választottuk meg, miközben

1 mmol CaCO_3 mellett, illetve 10 μmol $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ és 15 μmol mtppps mennyiségeknél folytattuk a további kísérleteinket.

4.1.1.2. Bázikus anyagok hatása a hidrogénezés sebességére

A CO_2 homogénkatalitikus redukciójának termodinamikai paramétereit nagyban befolyásolják a bázikus vegyületek, amelyek hatására a folyamat egyensúlya a hangyasav képződése felé tolható el. Ezt már a korai kutatásoknál észlelték, s míg ezen segédanyagok bázikussága és a reakciósebesség között korreláció mutatkozott a szerves oldószerekben kivitelezett hidrogénezésnél, addig a vizes rendszerekben ez az összefüggés eddig még nem volt megfigyelhető.^[86] Ez utóbbi ellenére a bázisok itt is jótékony hatást fejtettek ki, sőt legtöbbször hiányukban elmaradt a hidrogénezés.^[5]

3. táblázat. A vizes CaCO_3 szuszpenzió hidrogénezése alkoholok hatására.

(Reakció körülmények: 10 μmol $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$, 15 μmol mtppps , 1 mmol CaCO_3 , $V_{\text{oldat}}=10$ ml, 60°C, ^a CaCO_3 nélküli reakció. Az oldatok pH értéke minden esetben 6,5)

Alkohol	pK _s	n _{alkohol} /mmol	t/h	$[\text{HCO}_2^-]$ /mM	TON (TOF/h ⁻¹)
–	–	–	1	11,6	11,6
–	–	–	2	20,5	20,5
–	–	–	1	0,2	0,2 ^a
MeOH	15,5	12,5	2	19,8	19,8
MeOH	15,5	25	2	13,2	13,2
MeOH	15,5	25	1	8,3	8,3
EtOH	15,9	8,5	2	19,9	19,9
EtOH	15,9	34	2	19,2	19,2
EtOH	15,9	17	1	11,4	11,4
2-PrOH	17,1	13	1	7,7	7,7
1-BuOH	19,2	11	1	1,2	1,2
2-BuOH	19,2	11	1	3,7	3,7
Etilénglikol	14,2	18	1	12,7	12,7

A CaCO_3 redukciója, mint tapasztaltuk bármilyen adalékanyag nélkül is megvalósítható, bár ha szigorúan vesszük, akkor a kalcium-karbonát bázisként tekinthető a CO_2 hidrogénezésében. Ettől eltekintve kíváncsiak voltunk, más bázikus természetű anyagok hogyan alakítják a hidrogénezés lefolyását. Figyelmünket elsősorban a vízben jól oldódó alkoholokra, illetve aminokra irányítottuk. Ezeknek a vegyületeknek a promotor hatása abban nyilvánulhat meg, hogy a katalitikusan aktív köztitermékkel kölcsönhatásba lépve megkönnyítik a reakciótermék kiválását.

A 3. táblázatban feltüntetett eredményekből látható, hogy az általunk választott alkoholok egyike sem váltotta be a hozzá fűzött reményeket. Függetlenül azok bázikusságától, többségük jelenlétében az egy óra alatt elért 11,6 TON-hez és a két óra után kapott 20,5 TON-hez képest, amit ugyanilyen körülményeknél adalékanyagok nélkül kaptunk, inkább romlott a redukció hatékonysága. Mindez annak ellenére történt, hogy igyekeztünk lefedni a segédanyagok mennyiségét illetően egy olyan tartományt, amelyen belül növekedést várhattunk a katalitikus ciklusszámokban. A vizsgált alkoholok közül egyedül a legkisebb pK_s értékű etilén-glikol esetében tapasztaltunk minimális pozitív hatást: egy óra reakcióidő alatt 12,7 TON értéket kaptunk.

Az aminokkal végzett kísérleteink során viszont az előbbivel ellentétes helyzet állt elő. Az általunk tanulmányozott öt nitrogéntartalmú bázis közül mindössze az etilén-diaminnal kaptunk 6,4 katalitikus ciklusszámot, ami majdnem kétszer kisebb az eredeti CaCO_3 redukciónál kapott 11,6 TON-nél. Ez talán az utóbbi amin nagyfokú komplexképző sajátosságával hozható összefüggésbe, amivel megváltoztatja a kiindulási ródiium(I)komplex összetételét és így katalitikus aktivitását is. Ellenben a többi segédanyag szembejelenően javított a hidrogénezés mértékén és a redukció kezdeti sebességén egyaránt. Láthatjuk a 4. táblázatban feltüntetett eredményekből, hogy kizárólag a szén-dioxid hidrogénezésekor minimális, 0,2 TON érhető el. Ha CaCO_3 -ot adunk az előbbi rendszerhez, akkor mintegy ötvenszeresére növekszik ez az érték, ha pedig a kalcium-karbonáthoz aminok is társulnak, akkor ennél még nagyobb katalitikus ciklusszámot könyvelhetünk el. Az α -feniletíl-aminnál 1,7-ére, a dimetil-amin esetében háromszorosára, a DBU hatására pedig 5,7-szeresére nő a formiátképződés mértéke az amin mentes kalcium-karbonát tartalmú rendszer hidrogéneződéséhez képest. A maximális 72,9 TON értéket a trietil-amin hatására kaptuk, ami eddig messze a legnagyobb elért katalitikus ciklusszámnak bizonyult az általunk véghezvitt

kísérletek során. A redukciók kezdeti sebessége mindeközben a CaCO_3 konverziójával azonos tendenciát és értéket mutatott.

4. táblázat. A vizes CaCO_3 szuszpenzió hidrogénezése aminok közreműködésével.

(Reakció körülmények: 10 μmol $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$, 15 μmol mtppps , 1 mmol CaCO_3 , $V_{\text{oldat}}=10$ ml, 2 bar CO_2 , 8 bar H_2 , 60°C, 1 h, ^a CaCO_3 nélküli reakció)

Amin	pK _s	n _{amin} /mmol	pH	[HCO ₂ ⁻]/mM	TON (TOF/h ⁻¹)
–	–	–	6,5	0,2	0,2 ^a
–	–	–	6,5	11,6	11,6
dimetil-amin	10,7	3,6	7	20,6	20,6
dimetil-amin	10,7	7,3	7,5	36,2	36,2
dimetil-amin ^a	10,7	7,3	7	17,9	17,9
TEA	11,0	1,6	8	72,9	72,9
TEA	11,0	4,0	10,5	3,1	3,1
TEA ^a	11,0	1,6	8	52,3	52,3
etilén-diamin	9,9	1,6	9	1,8	1,8
etilén-diamin	9,9	8,0	11	6,4	6,4
DBU	12,0	2,0	8	66,0	66,0
DBU	12,0	5,0	9	12,2	12,2
DBU ^a	12,0	2,0	8,5	45,4	45,1
α-feniletil-amin	9,8	1,6	9	13,5	13,5
α-feniletil-amin	9,8	4,0	10,5	19,9	19,9

A katalitikus folyamatok végén az oldatok kémhatása minden esetben lúgos volt. Mivel formamidok képződését nem tapasztaltuk, ezért az aminoknak a hidrogénezésben betöltött pozitív szerepe nem a reakciótermék stabilizálásával, hanem a promotor hatás mellett az oldatok kémhatásának növelésével magyarázható, hiszen a hetestől nagyobb pH-jú reakcióközeg hatékonyan nyeli el a szén-dioxidot a gáztérből, miáltal jelentősen megnő a HCO_3^- koncentrációja az oldatban. Mindeközben a 9-12 pH tartományban már döntően CO_3^{2-} van jelen, ami

egyrészt nem igazán kedvez a formiátképződésnek, másfelől egy része a kalciumionok hatására kicsapódik az oldatból. Így érthető, miért a 8 körüli pH érték az ideális a katalitikus hidrogénezés számára. Ezt bizonyítja a DBU és a TEA hatására elért legnagyobb 66,0 és 72,9 katalitikus ciklusszám, amit ennél a pH értéknél kaptunk, hiszen míg a DBU-nál 9 pH mellett 12,2; addig a TEA esetében 10,5 pH értéknél már csak 3,1 katalitikus ciklusszám kapható.

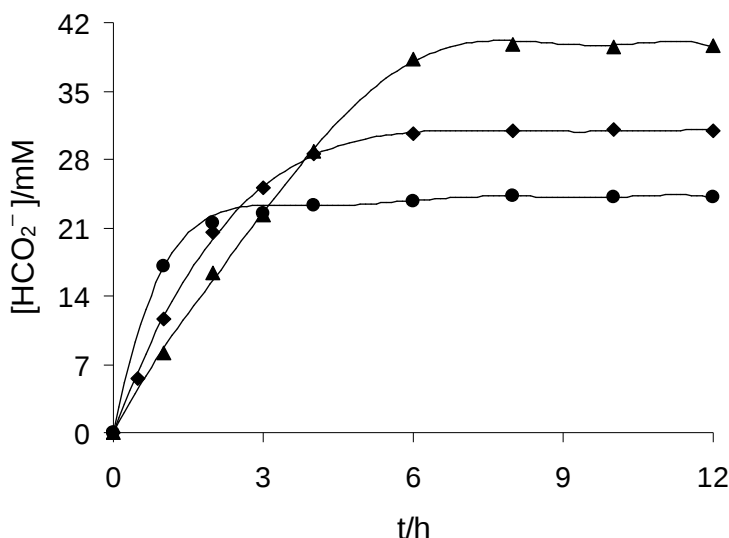
A $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ komplex esetében még nem bizonyított, hogy az aminok a hidrogénezés mechanizmusán keresztül fejtenék ki a hidrogénezésre gyakorolt jótékony hatásukat, bár Leitner és kutatócsoportja az adott komplex mtppts analógja esetében kifejezetten ennek tulajdonította a redukció nagy sebességét.^[40] Ugyanakkor ez utóbbit látszik megerősíteni az az eredmény, hogy az oldatok azonos kémhatása mellett, eltérő aminok hatására nem ugyanolyan katalitikus ciklusszám kapható. Ha a két legeredményesebb amint vesszük, akkor 8 pH mellett a TEA-val 1,1-szer nagyobb TON érhető el, mint a DBU-val. Tehát a bázikus anyagok minősége is befolyásolja a redukció végkimenetelét, minden bizonnyal a hidrogénezés mechanizmusában való részvételükkel. Másfelől a 11-12 pK_s értékű aminok rendelkeznek a legnagyobb pozitív hatással a CaCO_3 hidrogénezésére, azonban ez az eredmény nem reprezentatív, mivel a bázisoknak csak egy szűk csoportját vizsgáltuk.

A csupán aminokat tartalmazó rendszerek vizsgálati eredményei egyúttal arra engednek következtetni, hogy a kalcium-karbonát, mint bázis elmarad a többi nitrogéntartalmú adalékanyagtól a szén-dioxid hidrogénezését elősegítő szerepük tekintetében. Mindezt bizonyítja, hogy a CO_2 redukciójában a 11,6 TON értéket, amit a kalcium-karbonáttal értünk el, az aminok többsége rendre felülmúlja: a dimetil-aminnal 17,9; a DBU-al 45,1; a TEA-val pedig 52,3 TON kapható. Ugyanakkor ezek az eredmények egyértelművé teszik, hogy a CaCO_3 az aminokkal egyetemben közösen fejti ki sebességnövelő hatásukat a CO_2 hidrogénezésében.

4.1.1.3. A reakciótermék koncentrációjának változása az idővel

A kalcium-karbonát hidrogénezési paramétereinek optimalizálása eredményeként kapott ideális reakció körülményeknél, amin mentes rendszerekben és 60°C-on ez idáig maximálisan 35 mM formiát-koncentrációt értünk el 15 óra alatt. Azonban ez messze nem jelenti a kiindulási 1 mmol CaCO_3 teljes átalakulását, hiszen ebben az esetben 200 mM-os HCO_2^- koncentrációt kellene kapni. S valóban az eddigi vizsgálataink során még nem tapasztaltuk azt sem, hogy a szuszpenziók kitisztultak

volna a kísérletek végeztével. Ez utóbbiból is az következik, hogy a hidrogénezés nem ment teljesen végig, azaz a rendszerben még felhasználható szubsztrátum van jelen. A továbbiakban a kalcium-karbonát hidrogénezését időben követtük nyomon, amellyel fel szerettük volna térképezni az egyes hőmérsékleten kapható maximális formiát-koncentrációkat, illetve azt az időt, aminél ezeket az értékeket már eléri a rendszer.

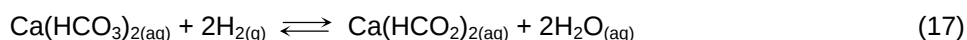
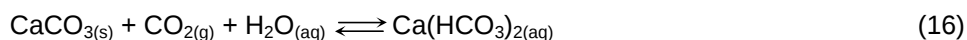


35. ábra. A CaCO_3 redukció időfüggési görbéje különböző hőmérsékleten.
(Reakció körülmények: $10\ \mu\text{mol}$ $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$, $15\ \mu\text{mol}$ mtppps , $1\ \text{mmol}$ CaCO_3 ,
 $10\ \text{ml}$ H_2O , $2\ \text{bar}$ CO_2 , $8\ \text{bar}$ H_2 , $\blacktriangle$ 50°C , $\blacklozenge$ 60°C , $\bullet$ 70°C)

Vizsgálataink azt bizonyították, hogy a redukció korai szakaszában a formiátképződés egyenes arányban növekszik az idővel, másrésről pedig megfelel a hőmérséklet hatás tanulmányozásakor tapasztaltaknak, miszerint nagyobb hőmérsékleten nagyobb reakciósebesség érhető el, nevezetesen 50°C -on $8,2\ \text{h}^{-1}$, 60°C -on $11,6\ \text{h}^{-1}$, 70°C -on $17,0\ \text{h}^{-1}$ kezdeti óránkénti katalitikus ciklusszámokat kaptunk (35. ábra). Ez a tendencia a vizsgált rendszerekben csak az első óráig volt érvényes, és valóban összhangban áll az exponenciális hőmérsékletfüggéssel. Ezt követően egy érdekes jelenséget figyelhettünk meg. Nevezetesen 70°C -on a reakcióidő előrehaladtával a hidrogénezés sebessége fokozatosan csökkent, s míg az ennél kisebb 60°C -nál a formiátképződés intenzívebben zajlott, addig 50°C -on a redukció ekkor még töretlenül haladt tovább. Ennek következményeként a legnagyobb hőmérsékleten az időfüggési görbe a második órától telítődött, ami

feltehetően azt jelenti, hogy a redukció 24 mM-nál dinamikus egyensúlyi állapotba került. Azonban ekkor a másik két hőmérsékleten még formiátképződés tapasztalható, de a későbbiekben 60°C-on is az előbbi jelenség figyelhető meg, s a 31 mM-os érték végül a negyedik órától állandósul. A HCO_2^- koncentráció pedig csak a hatodik órától maradt változatlanul 40 mM a legkisebb, 50°C hőmérsékleten. Összességében elmondható, hogy a hőmérséklet növekedésével a kezdeti, nagyobb reakciósebesség ellenére a végső formiát-koncentráció kisebbnek bizonyult, azaz kisebb hőmérsékleten érhető el a CaCO_3 nagyobb konverziója. Ugyanakkor a görbék telítődése, vagyis a rendszer dinamikus egyensúlyi állapota nagyobb hőmérsékleten gyorsabban áll be. Amíg 70°C-on ehhez két óra szükséges, addig 50°C hőmérsékleten már háromszor annyi idő kell. A továbbiakban erre a jelenségre szerettünk volna magyarázatot adni.

Tudvalevő, hogy a katalitikusan aktív vegyületek nemcsak a CO_2 hidrogénezését segítik elő, hanem az azzal ellentétes folyamatot is katalizálják. A nátrium- és kálium-formiátok katalitikus bomlásáról korábban már beszámoltak, amely eredményeként hidrogén-karbonát sók és szabad hidrogén keletkezik.^[105]

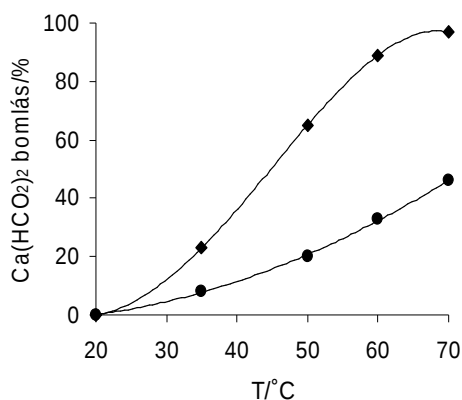


36. ábra. A CaCO_3 hidrogénezésének lépései.

Meglehet, hogy esetünkben is a kalcium-karbonát hidrogénezésével párhuzamosan folyik a képződött formiát bomlása, amelynek intenzitása természetesen összhangban lehet a hőmérséklet növekedésével (36. ábra). Ennek kiderítése érdekében kalcium-formiáttal végeztünk kísérleteket az eredeti hidrogénezési körülményeket alkalmazva azzal a különbséggel, hogy kalcium-karbonát helyett 200 mM HCO_2^- -oldatból indultunk ki, ami az 1 mmol CaCO_3 teljes átalakulásából kapható formiát-koncentrációnak felel meg. Eközben az egyik kísérletsorozatban H_2 helyett argont használtunk (37. ábra).

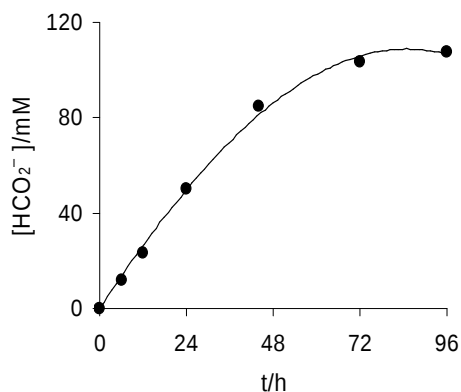
Eredményeink bizonyítják, hogy a $[\text{RhCl}(\text{mtpms})_3]$ komplex valóban kiváltja a formiát bomlását. A hat órás reakcióidő alatt a hőmérséklet növekedésével fokozódik ez a katalitikus folyamat. Ennek megfelelően 70°C-on tapasztalható a legintenzívebben, amelynél akár 100%-ban is végbemehet, ha hidrogént nem adunk a rendszerhez. Az ennél kisebb hőmérséklet értékeknél jóval kevesebb formiát bomlik el. Így, ha H_2 -el töltjük meg a gázteret, 50°C-on a kiindulási HCO_2^- mennyiségnek mindössze 20%-a alakul át. A hőmérséklet növekedésével nagyobb

mértékű bomlás figyelhető meg akkor is, ha hidrogént viszünk a rendszerbe és abban az esetben is, ha azt Ar gáz váltja ki. Bár ez utóbbinál átlagosan mégis több mint kétszer annyi formiát bomlik el, ami azzal indokolható, hogy itt alig történik meg a képződő hidrogén-karbonát-ionok hidrogénezése, ami erőteljesen végbemegy az eredetileg H_2 gázt tartalmazó kísérleteknél. A vizsgálatok során a tiszta kalcium-formiát-oldat maradéktalanul oldotta a katalizátort és a szabad foszfint, azonban a reakció előrehaladtával opálosodni kezdett a rendszer. A katalízis végeztével és a reakcióelegy kevertetésének megszűntével fehér csapadék maradt vissza. Ez utóbbinak a savval való reakcióját gázfejlődést kísérte, ami a kalcium-karbonát jelenlétéhez volt rendelhető. A bomlási vizsgálatokkal egyértelműen bizonyítottuk, hogy a $CaCO_3$ hidrogénezése egy dinamikus egyensúlyi folyamat, ahol nemcsak a formiát képződése valósul meg, hanem egy idő után a reakciótermék bomlásával, vagyis az ellentétes reakcióval is számolni kell. Ehhez hozzávéve a gázoknak a folyadékba való jutását, illetve a csapadékot adó $CaCO_3$ feloldódását láthatjuk, hogy rendszerünk egy sor egyidejűleg végbemenő folyamatból tevődik össze, s a hidrogénezés paramétereinek megválasztása nemcsak közvetlenül a redukcióra, hanem eltérő mértékben, de mindegyikükre kihat.^[106]



37. ábra. A kalcium-formiát bomlásának függése a hőmérséklettől.

(Reakció körülmények:
10 μ mol $[RhCl(mtppps)_3]$, 15 μ mol
mtppps, 1 mmol $Ca(HCO_2)_2$, 10 ml H_2O ,
2 bar CO_2 , ♦ 8 bar Ar, ● 8 bar H_2 , 6 h)



38. ábra. A $CaCO_3$ hidrogénezés időfüggési görbéje 20°C-on.

(Reakció körülmények:
10 μ mol $[RhCl(mtppps)_3]$,
15 μ mol mtppps, 1 mmol $CaCO_3$,
10 ml H_2O , 2 bar CO_2 , 8 bar H_2 , 20°C)

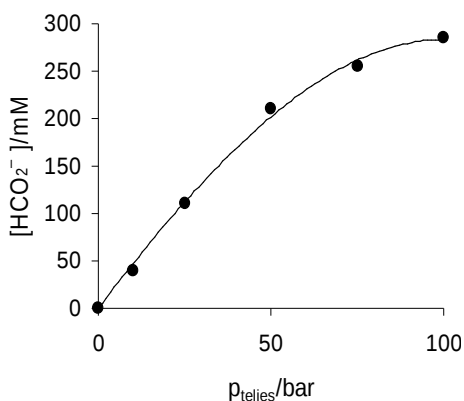
Az előbbi vizsgálatok még egy fontos információt hordoznak magukban. Nevezetesen 20°C hőmérsékleten a kiindulási HCO_2^- koncentráció változatlan marad, azaz a reakciótermék ekkor már nem bomlik (37. ábra). Ha megvizsgáljuk a 35. ábrán feltüntetett időfüggési görbéket láthatjuk, hogy az elérhető legnagyobb 200 mM HCO_2^- értéktől messze elmarad a rendszerünk, és 50°C-on is mindössze 19%-os CaCO_3 átalakulás tapasztalható. Vajon számíthatunk-e a CaCO_3 teljes átalakulására az ennél kisebb hőmérsékleten, vagyis a formiát párhuzamos bomlása gátolja egyedül a kalcium-karbonát maximális konverziójának elérését? Az előbbi kérdés megválaszolására 20°C-on valósítottuk meg a kalcium-karbonát hidrogénezését, ahol már nem történik meg a reakciótermék bomlása. Összehasonlításként az előbbieken végzett kinetikai mérésekkel, időben követtük a képződött formiát koncentrációját ezen a hőmérsékleten (38. ábra).

A vártak megfelelően a görbe lineáris szakaszának meredeksége kisebb volt, mint a korábban 50-70°C-on végzett kísérleteknél és a telítést is sokkal később érte el. Ez mindenképpen a hidrogénezés sebességének csökkenésével magyarázható 20°C-on, hiszen az 50°C-on tapasztalt $8,2 \text{ h}^{-1}$ katalitikus ciklusszámmal szemben itt most csak 2 h^{-1} érhető el. Ugyanakkor az alacsony hőmérséklet pozitív következménye az, hogy csak az egyenes irányú reakcióval kell számolnunk. Azonban annak ellenére, hogy nem történik már formiátbomlás, a CaCO_3 elért konverziója így is alig múlta felül az 50%-ot. Ezzel igazolódik, hogy a kalcium-karbonát hidrogénezését az ellentétes folyamat nagyban befolyásolja, de a teljes átalakulásának nem szab gátat. Így ismét ahhoz a megállapításhoz jutunk, hogy a 100%-os konverzió elérésére elsősorban a CO_2 és a H_2 nyomásának növelése jöhet számításba.

4.1.1.4. A kalcium-karbonát nagy nyomású redukciója

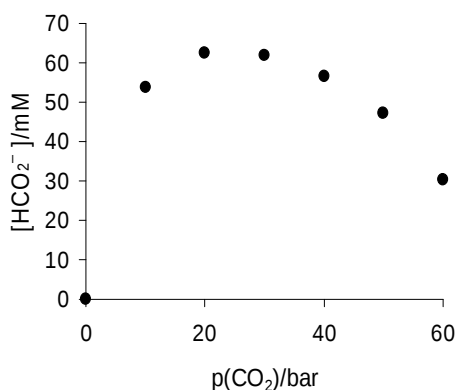
A vizes CaCO_3 szuszpenziójának sikeres hidrogénezése bizonyítja, hogy a $[\text{RhCl}(\text{mtpms})_3]$ komplex aktív katalizátora a folyamatnak. A reakció körülmények optimalizálása pedig biztosítja a feltételeket a leghatékonyabb rendszer kiépítésére. Ugyanakkor, ahogy ezt vizsgálataink során láthattuk, az eddig alkalmazott 10 bar teljes gáznyomás nem volt elegendő a kiindulási CaCO_3 teljes hidrogénezéséhez. Ennek megvalósítására már csak a redukcióban részt vállaló gázok nyomásának növelésével marad esély.

Folyamatosan biztosítva a 1:4 CO_2/H_2 arányt, 10 bar-ról fokozatosan emeltük a gáztér nyomását, miközben a viszonylag hosszú, 24 órás reakcióidőt választottunk annak érdekében, hogy az egyensúlyra jutott rendszerek formiát-koncentrációit hasonlíthassuk össze (39. ábra). Háromszoros nyomásnövekedés esetén az kiindulási 19%-os konverzióval szemben, már több mint 50% CaCO_3 alakult át és végül a teljes hidrogénezést 50 bar-on értük el. Ez az eredmény igazolja, hogy a CO_2 és a H_2 megfelelően nagy nyomása szükséges a kalcium-karbonát maradéktalan hidrogénezéséhez. Ráadásul a vizsgálatok 50°C-on folytak, amikor 10 bar-nál még mérsékelt, 20%-os formiátbomlás tapasztalható. Azonban a nyomás növelésével az ellentétes folyamat teljesen visszaszorult, vagyis az egyensúly maradéktalanul a termék képződése felé tolódott el.



39. ábra. A gáztér teljes nyomásának hatása a CaCO_3 hidrogénezésére.

(Reakció körülmények:
 10 μmol $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$,
 15 μmol mtppps, 1 mmol CaCO_3 ,
 10 ml H_2O , $\text{CO}_2/\text{H}_2=1:4$, 50°C, 24 h)



40. ábra. Az optimális H_2/CO_2 gázarányok meghatározása 100 bar teljes nyomáson.

(Reakció körülmények:
 10 μmol $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$,
 15 μmol mtppps, 1 mmol CaCO_3 ,
 10 ml H_2O , $p_{\text{teljes}}=100$ bar, 25°C, 1 h).

Ez a kísérletsorozat azonban még jelentős meglepetést okozott, ugyanis a kiindulási kalcium-karbonátból kapható formiáton kívül még tovább növekedett a reakciótermék mennyisége a nyomással. A HCO_2^- koncentrációja 300 mM-nak adódott 100 bar-on. Ez a kalcium-karbonátra nézve 150%-os konverciónak tekinthető. Azonban, az úgymond feleslegben képződött formiát nem alakulhatott ki a CaCO_3 hatására, hiszen az már 200 mM-os formiát-koncentrációnál teljesen elfogyott. Egyedüli forrásként a szén-dioxid jöhet szóba, de tudjuk, hogy bázikus

adalékanyagok hiányában nem képes jelentős mértékű hidrogéneződésre. Ennek a különös jelenségnek a kivizsgálása előtt meg szeretnénk volna győződni arról, hogy az 1:4 CO₂/H₂ arány ilyen nagy nyomásoknál is optimálisnak tekinthető. A 40. ábrából kitűnik, hogy továbbra is ezeknél a gázviszonyoknál legnagyobb a hidrogéneződés mértéke.

5. táblázat. A kalcium-karbonát vizes szuszpenziójának redukciója nagy nyomáson.

(Reakció körülmények: 10 µmol [RhCl(mtppps)₃], 15 µmol mtppps, 10 ml H₂O, ^a 1 mmol CaCO₃ teljes átalakulásakor képződő formiát mennyiségéhez viszonyítva)

n(CaCO ₃)/mmol	p(CO ₂)/bar	p(H ₂)/bar	T/°C	t/h	[HCO ₂ ⁻]/mM	CaCO ₃ konverzió/%
1	2	8	20	96	107,4	53,7
1	10	40	50	24	210,0	105,0
1	20	80	25	96	305,5	152,8
0,25	20	80	25	16	86,4	172,8
–	20	80	25	24	5,5	2,8 ^a

Az 5. táblázatban azon reakciók eredményeit tüntettük fel, amelyeket elég nagy nyomáson hajtottunk végre ahhoz, hogy a végső formiát-koncentráció felülmúlja a kiindulási CaCO₃ teljes hidrogénezéséből kapható értékeket. Látható, hogy a 10 bar nyomású kísérlethez képest az átalakulások mértéke a kalcium-karbonátra nézve nemhogy elérik, hanem jócskán meg is haladják a 100%-ot. Az 5. táblázat utolsó sorában feltüntetett mérési eredményből jól látszik, hogy CaCO₃ hiányában, 100 bar teljes nyomás alatt csupán szén-dioxidból mindössze 5,5 mM formiát keletkezik, ami messze elmarad a kisebb nyomáson kapott 30 mM koncentrációtól is. Ezért nem valószínű, hogy egyedül a CO₂ váltja ki a reakcióterméknek ezt a jelentős többlet képződését. Természetesen a formiát maga kizárólag a gáztérből beoldódó szén-dioxidból képződhet, csak hogy ehhez minden bizonnyal valamilyen segédanyag közreműködése szükségeltetik, hisz az előbb láthattuk, hogy tiszta vízben nem történik olyan mértékű hidrogéneződés, ami indokolná az ilyen jelentős HCO₂⁻ felesleget. Meg kell jegyezni, hogy amíg a CaCO₃ részt vesz a redukcióban, addig a kalcium-formiát az egyedüli termék, de amint a konverzió túllépi a 100%-ot, szabad hangyasav képződésére számíthatunk.

Ez utóbbit igazolni látszik a közeg savanyodása is, hiszen amíg 10 bar-on 6,5 pH értékű volt az oldatok kémhatása, addig a nagy nyomású reakciónál közel négynek adódott a gázok leeresztését követően.

Annak érdekében, hogy megválaszoljuk, minek is köszönhető a szabad hangyasav képződése, további vizsgálatokat végeztünk a reakcióterméknek a CO₂ hidrogénezését elősegítő tulajdonságának meghatározására. Ugyanis a kísérletek során nem adtunk a rendszerhez bázikus vegyületet, a szabad CO₂ nagy mértékű hidrogénezéséhez azonban valamilyen hasonló tulajdonságú segédanyagra van szükség. Ezért kézenfekvő, hogy számításba vegyük a kalcium-formiátnak a szén-dioxid hidrogénezését elősegítő hatását. Kísérleteinket úgy terveztük, hogy először adott mennyiségű kalcium-karbonátot redukáltunk, majd ezt követően az ezzel ekvivalens kalcium-formiáttal külön végeztük a hidrogénezést CO₂ és H₂ nyomás alatt. A reakcióidőket pedig úgy választottuk meg, hogy az első esetben mindenképpen az egyensúlyra jutó rendszer formiáttartalmát kapjuk meg, a másodikban pedig nem vettük bele a karbonát hidrogénezéséhez szükséges időt, így szimulálni tudtuk a teljes folyamat azon részét, ahol már csak szabad hangyasav keletkezik. Ezzel megbizonyosodhattunk a felől, hogy valóban a hidrogénezésből származó reakciótermék viszi tovább a redukációs folyamatot.

6. táblázat. A kalcium-formiát hatásának tanulmányozása a CO₂ további hidrogénezésére 100 bar teljes nyomáson.

(Reakció körülmények: 10 μmol [RhCl(mtppps)₃], 15 μmol mtppps, 10 ml H₂O)

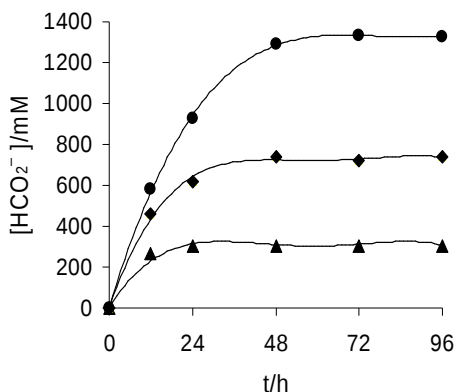
n(CaCO₃)/ mmol	n{Ca(HCO₂)₂}/ mmol	p(CO₂)/ bar	p(H₂)/ bar	T/°C	t/h	[HCO₂⁻]/ mM
0,25	–	20	80	25	16	86
–	0,25	20	80	25	6	84
1	–	20	80	25	96	305
–	1	20	80	25	36	304

A 6. táblázatban összegyűjtött kísérleti eredmények igazolták, hogy a formiát elősegíti a CO₂ hidrogénezését. A kiindulási CaCO₃ 100%-os átalakulásából kapható formiát ugyanolyan végső koncentrációjú HCO₂⁻-oldatot eredményezett a CO₂ redukciója során, mint maga a karbonáttartalmú rendszer 100 bar nyomáson. Nevezetesen 1 mmol kalcium-karbonát 96 óra alatt 305 mM-os formiátoldatot ad,

míg a belőle kapható 200 mM koncentrációjú $\text{Ca}(\text{HCO}_2)_2$ csaknem ugyanolyan, 304 mM-os végső formiát-koncentrációt biztosít. Az ennél kisebb 0,25 mmol mennyiségeknél is ugyanez a jelenség figyelhető meg. Amíg a 0,25 mmol CaCO_3 hidrogénezéséből 86 mM formiátoldatot kapunk, addig az előbbi karbonát mennyiséggel ekvivalens 0,25 mmol $\text{Ca}(\text{HCO}_2)_2$ hatására a CO_2 hidrogénezéséből 84 mM HCO_2^- koncentrációt érünk el. Következésképpen a reakciótermékként képződő kalcium-formiát nagyobb hőmérsékleten is, nemhogy elbomlik, hanem a szabad szén-dioxid további hidrogénezését segíti elő 50 bar teljes gáznyomástól kezdve. Ez természetesen nem jelenti azt, hogy ez a folyamat autokatalízis lenne, hisz a katalizátor szerepét továbbra is a ródium(I)komplex tölti be, hanem feltehetően kedvező közeget eredményez a kalcium-formiát a további redukációs folyamatnak. A 200 mM $\text{Ca}(\text{HCO}_2)_2$ közel semleges pH-jú oldatot ad, ami a katalitikus folyamat közben minden bizonnyal módosul, valószínűleg csökken a szén-dioxid hatására. Mindenesetre az oldat kémhatása kedvez a CO_2 hidratációjának, ezzel pedig további hidrogén-karbonátot téve hozzáférhetővé a redukció számára, ami a kizárólagos szén-dioxid hidrogénezésekor az alacsony pH értékeknél nem jellemző. A gáztér nyomásának növelése, így nemcsak a kiindulási CaCO_3 teljes átalakulását biztosítja, hanem a CO_2 további hidrogéneződését váltja ki, amivel a rendszer jelentősen túllépi a kalcium-karbonátra vetített 100%-os átalakulást.

A nagynyomású kísérleteink során leggyakrabban 1 mmol kalcium-karbonátból indultunk ki és általában 96 órás reakcióidőket alkalmaztunk remélve, hogy a rendszer ekkora már egyensúlyi állapotba kerül a formiátképződést illetően. Ennek megbizonyosodására felvettük a CaCO_3 hidrogénezésének időfüggési görbéit ezen és ennél nagyobb karbonát mennyiségek esetén (41. ábra). A szobahőmérsékleten végzett vizsgálatokból látható, hogy a katalitikus folyamat sebessége mindhárom esetben kezdetben lineárisan növekszik, és csakúgy, mint a hasonló kis nyomáson végzett kinetikai kísérleteknél a formiátképződés intenzitása egy idő után alábbhagy, majd teljesen megáll. Esetünkben az tapasztalható, hogy minél nagyobb volt a CaCO_3 mennyisége, annál később telítődött a görbe, illetve annál nagyobb végső formiát-koncentráció érhető el. Érdeemes megemlíteni, hogy az alacsony hőmérséklet és a nagy CaCO_3 mennyiség jelentősen meghosszabbítja a redukció végpontjának elérését. Az 1300 mM feletti formiát-koncentráció, amit 5 mmol karbonátból kaptunk ugyan nem kevés, azonban a 48 óra, ami ehhez szükséges, jelentősen ront a folyamat

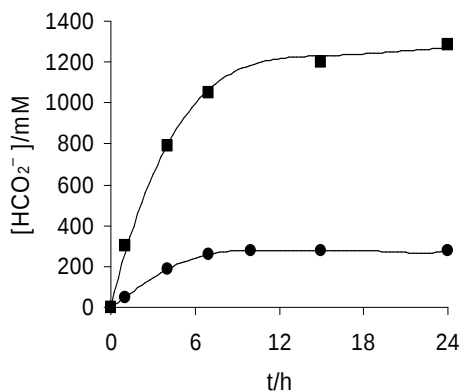
hatékonyságán. Másik érdekes pontja ennek a vizsgálatnak az, hogy 100 bar teljes nyomáson nem tapasztalható a hidrogénezés leállása egy meghatározott CaCO_3 tömegnél, ahogy ezt 10 bar-nál észleltük, hanem épp ellenkezőleg a 100%-os hozamon túl itt is szabad hangyasav termelődést tapasztaltunk. Ez újra azt bizonyítja, hogy a szén-dioxid és a hidrogén nyomásának növelése a biztosíték arra vonatkozóan, hogy a kiindulási karbonát maradéktalanul átalakul.



41. ábra. A CaCO_3 nagy nyomású hidrogénezésének időfüggése szobahőmérsékleten.

(Reakció körülmények:

10 μmol $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$, 15 μmol mtppps, 10 ml H_2O , 20 bar CO_2 , 80 bar H_2 , 25°C, ▲ 1 mmol CaCO_3 , ◆ 3 mmol CaCO_3 , ● 5 mmol CaCO_3)



42. ábra. A CaCO_3 redukció sebességének időfüggése 100 bar nyomáson és 60°C hőmérsékleten.

(Reakció körülmények:

10 μmol $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$, 15 μmol mtppps, 10 ml H_2O , 20 bar CO_2 , 80 bar H_2 , 60°C, ● 1 mmol CaCO_3 , ◆ 3 mmol CaCO_3 , ■ 5 mmol CaCO_3)

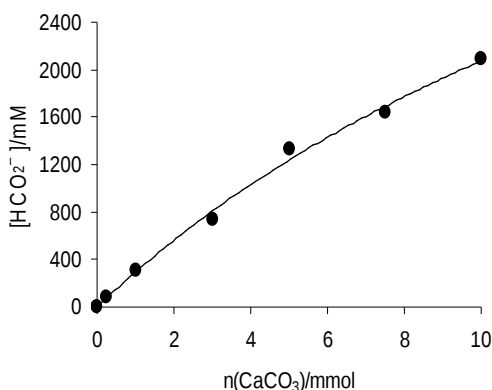
Az 1 mmol és az 5 mmol kalcium-karbonát hidrogénezését nemcsak szobahőmérsékleten, hanem 60°C-on is elvégeztük remélve, hogy a maximális formiát-koncentrációt rövidebb idő alatt sikerül elérni (42. ábra). Az időfüggési görbék alakulásából látható, hogy itt is megfigyelhető egy lineáris szakasz és a telítődési rész is, csak hogy ezek sokkal rövidebb ideig tartanak, illetve a legnagyobb koncentráció értékeket hamarabb lehet elérni. Így a szobahőmérsékleten redukált 1 mmol CaCO_3 24 óra helyett 60°C-on alig 6 óra alatt teljesen hidrogénezhető, miközben a végső 280 mM formiát-koncentráció csak alig marad el a szobahőmérsékleten elért 305 mM-tól. A 60°C-on kapott 46 h^{-1} pedig valóban nagyobb kezdeti reakciósebességet jelent a 25°C-on tapasztalt 22 h^{-1} TOF értéknél. Ez a tendencia figyelhető meg az 5 mmol CaCO_3 redukálásánál is.

Ugyanakkor az előbbi kísérleteknél a szabad hangyasav képződése arra enged következtetni, hogy a 100 bar nyomás még ilyen nagy hőmérsékleten is jelentősen visszaszorítja a fordított reakciót.

Az eddigi eredmények azt mutatják, hogy a nagy gáznyomás segítségével, a hidrogénezés végeztével meglehetősen jelentős az oldatok formiát tartalma. A továbbiakban figyelmen kívül hagyva a rendszerek katalitikus hatékonyságát azt szerettük volna kideríteni, mi lehet az a maximális HCO_2^- koncentráció, amit még el lehet érni a kalcium-karbonát hidrogénezésével. Kísérleteinket biztonsági okokból továbbra is 100 bar-on folytattuk, de minden bizonnyal ezzel így is jókora mennyiségű CO_2 és H_2 oldódik a vizes fázisba. Ebből kifolyólag csak a CaCO_3 mennyisége maradt, amit még növelhettünk a nagyobb formiát-koncentrációk elérése érdekében. Ezirányú vizsgálataink eredményeit a 43. ábrán grafikus formában tüntettük fel. Az egyszerűség kedvéért szobahőmérsékleten valósítottuk meg a hidrogénezést. Ennek megfelelően elég hosszú időt hagytunk a folyamat teljes lezajlásához, miközben a kalcium-karbonát tömegét folyamatosan növeltük 0,5 mmol-tól 10 mmol-ig. Ezalatt nem tapasztaltuk, hogy bármilyen megtorpanás történt volna a hidrogénezés előrehaladtában, amit viszont a 10 bar nyomáson végzett vizsgálatoknál észleltünk (29. ábra). Az utolsó hidrogénezési vizsgálatot 10 mmol kalcium-karbonáttal tudtuk elvégezni, mivel e felett a kiindulási oldat már olyan sűrű lett, hogy nem tudtuk hatékonyan kevertetni, ami jelentősen hátravetette volna a katalitikus folyamatot. Ennek ellenére a maximálisan elért formiát-koncentráció meghaladta a 2 M-t, ami jelentős értéknek tekinthető. Ugyanakkor az átlagolt óránkénti katalitikus ciklusszám 27 h^{-1} lett, ami viszont nem utal igazán gyors folyamatra. Ezirányú vizsgálatunk másik fontos eredménye az, hogy a kiindulási zavaros oldataink a hidrogénezés végére teljesen kitisztulnak, azaz a kalcium-karbonátok kezdeti mennyiségei valóban maradéktalanul átalakultak, s az elemzések azt mutatták, hogy azon túl még további szabad hangyasav termelődés is történt, igaz annak mértéke szemmel láthatóan csökkent a CaCO_3 mennyiségének növelésével.

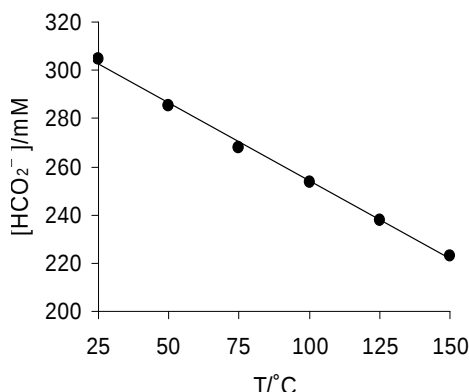
Az előbbi vizsgálatoknál bebizonyosodott, hogy a nagy nyomás visszaszorítja a reakciótermék bomlását. Ez felvetette annak a lehetőségét, hogy a 25°C -on végzett hosszú hidrogénezéseket lerövidíthetjük, ha felgyorsítjuk a redukciót úgy, hogy megnöveljük a hőmérsékletet. Azonban a 44. ábra mutatja, hogy a 100 bar nyomáson kivitelezett reakciók során egyenes arányban csökken az oldat formiát tartalma a hőmérséklet fokozásával. Szobahőmérsékleten tapasztalható a

legnagyobb 310 mM koncentráció, míg 60°C-on már 280 mM-ra redukálódik ez az érték, 150°C-nál pedig már csak 220 mM-os formiátoldat kapható. A koncentráció folyamatos csökkenése ellenére azért figyelemreméltó, hogy a CaCO_3 teljes mennyisége átalakul, sőt az erre vonatkoztatott 100%-os átalakuláson túl szabad hangyasav is képződik, aminek egy része tulajdonképpen nagyobb hőmérsékleten még ilyen nyomáson is bomlásnak indul. Következésképpen a hőmérséklet növelése nemcsak a képződési reakciót gyorsítja fel, hanem elősegíti a fordított folyamatot is, ami a végső formiát-koncentráció csökkenéséhez vezet.



43. ábra. A CaCO_3 hidrogénezés mértékének függése a szubsztrátum mennyiségétől 100 bar nyomáson.

(Reakció körülmények:
 10 μmol $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$,
 15 μmol mtppps , 10 ml H_2O ,
 20 bar CO_2 , 80 bar H_2 , 25°C, 72 h)



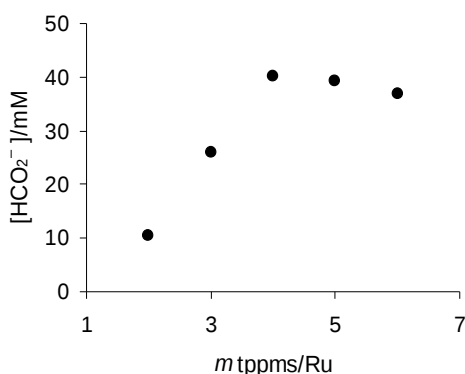
44. ábra. A nagy nyomású CaCO_3 hidrogénezés függése a hőmérséklettől.

(Reakció körülmények:
 10 μmol $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$,
 15 μmol mtppps , 1 mmol CaCO_3 ,
 10 ml H_2O , 20 bar CO_2 , 80 bar H_2 , 24 h)

4.1.2. A CaCO_3 $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ által katalizált hidrogénezése

A kutatási eredményeinkre támaszkodva elmondhatjuk, hogy a $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ hatására nagy nyomáson sikerült a kiindulási CaCO_3 teljes mennyiségeinek maradéktalan átalakítása, s egyúttal a vizes szuszpenzió hidrogénezésével jelentős formiát-koncentrációkat értünk el. Ugyanakkor vizsgálataink kezdetén már tapasztaltuk, hogy 10 bar nyomáson a $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ mintegy ötször aktívabb, mint a Rh-mtppps komplex (2. táblázat). Ez eléggé meglepő volt akkor is, hiszen a CO_2 hidrogénezésében a ródium-katalizátorok általában aktívabbnak bizonyulnak. További kísérleteinkkel szerettünk volna kideríteni, hogy valóban

nemcsak egyszeri esetről van szó a komplexek katalitikus tulajdonságainak különbségét illetően, és ezzel egyben összehasonlítást végezni a $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ és a $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ katalizátorok hatékonysága között a CaCO_3 hidrogénezésének eddigi lényegesebb sajátosságain keresztül.



45. ábra. Az optimális mtppps/ruténium arány meghatározása a CaCO_3 hidrogénezésében.

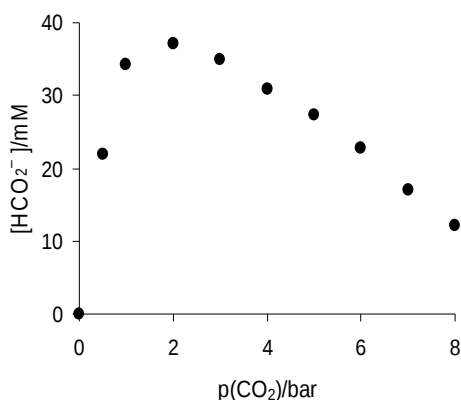
(Reakció körülmények:
5 μmol $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$,
1 mmol CaCO_3 , 10 ml H_2O , 2 bar CO_2 ,
8 bar H_2 , 60°C, 1 h)

Annak érdekében, hogy pontos képet kapjunk a komplexek aktivitásainak viszonyáról, szükségesnek láttuk a $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ esetében is feltérképezni a redukciós folyamat optimális reakció körülményeit. Kísérleteinket a $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ esetében is alkalmazott 1 mM katalizátor koncentrációnál hajtottuk végre, amit 5 μmol $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ ad, miután 10 ml vízben feloldjuk és $[\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2]$ monomerré alakul át. A kalcium-karbonát mennyiségét 1 mmol-nak választottuk. Ilyen körülményeknél a legnagyobb, 40 mM formiát-koncentrációt, a ródium(I)komplexhez hasonló 4:1 mtppps/Ru aránynál kaptuk. Mivel a $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ -ben egy fématomra két foszfin jut, így az oldathoz adott szabad foszfin mennyiségét a továbbiakban 20 μmol -ra állítottuk (45. ábra).

A gáztér összetétele, mint ahogy a vizsgálati eredmények is mutatják, ennél a rendszernél is nagyon fontosnak bizonyult, mivel nem mindegy, hogy a hidrogént és a szén-dioxidot egymáshoz viszonyítva milyen mennyiségekben alkalmaztuk. A 46. ábra azt mutatja, hogy 10 bar teljes nyomásnál, ahogy a $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ komplexnél is tapasztaltuk, 1:4 CO_2/H_2 arány az ideális a hidrogénezés számára, de ugyanez érvényes a 100 bar-on végzett kísérletekre is (47. ábra).

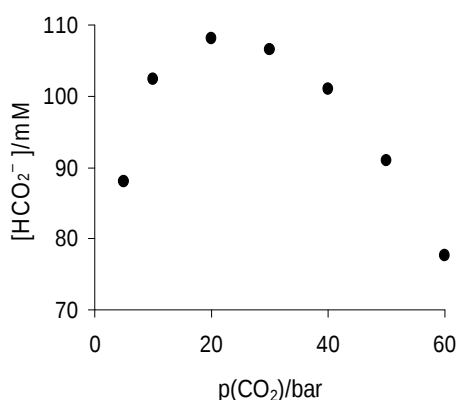
Az optimalizálási műveletekből kiderült, hogy a katalitikus hidrogénezést lényegileg befolyásoló paraméterek közül mind a mtppps/M, mind a CO_2/H_2 közel azonos 4:1, illetve ugyanolyan 1:4 arányoknál biztosítja a legnagyobb

formiát-koncentrációkat az általunk tanulmányozott két foszfinkomplex esetében. A továbbiakban ilyen körülmények mellett vizsgáltuk a hőmérséklet hatását a kalcium-karbonát hidrogénezésének mértékére, miközben kísérleteinket 10 bar-on hajtottuk végre. Ekkor már nem az időfüggési görbék alakulására voltunk igazán kíváncsiak, hanem inkább a végső egyensúlyi formiát-koncentrációkra, amelyek ismeretében akár ez előbbire is képesek vagyunk következtetni a $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ komplexnél tapasztalt tendenciák alapján. Ugyanakkor, mielőtt ennek tárgyalására rátérnénk, érdemes kihangsúlyozni, hogy 60°C-on a ruténium(II)komplexszel végzett optimalizálási vizsgálatoknál már az 1 óra alatt tapasztalt 40 mM körüli formiát-koncentrációk felülmúlják a $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ katalizátorral kapható 35 mM legnagyobb elérhető értéket azonos körülmények között. Ez pedig nemcsak azt jelenti, hogy a $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ esetében nagyobb reakciósebességet kapunk, hanem a kalcium-karbonát konverziója is felülmúlja a ródium(I)komplexnél tapasztaltat.



46. ábra. A H_2 és a CO_2 parciális nyomásának hatása a CaCO_3 hidrogénezésére 10 bar teljes nyomáson.

(Reakció körülmények:
 $5 \mu\text{mol } [\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$,
 $20 \mu\text{mol mtppps}$, 1 mmol CaCO_3 ,
 $p_{\text{teljes}}=10 \text{ bar}$, $10 \text{ ml H}_2\text{O}$, 50°C , 1 h)



47. ábra. A H_2 és a CO_2 parciális nyomásának hatása a CaCO_3 hidrogénezésére 100 bar teljes nyomáson.

(Reakció körülmények:
 $5 \mu\text{mol } [\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$,
 $20 \mu\text{mol mtppps}$, 1 mmol CaCO_3 ,
 $10 \text{ ml H}_2\text{O}$, $p_{\text{teljes}}=100 \text{ bar}$, 50°C , 1 h)

A $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ katalizátor hatására 50°C-on és annál nagyobb hőmérsékleten, hat óra alatt befejeződik a hidrogénezés, azonban 20°C-on ehhez már 96 h volt szükséges. Ennek megfelelően választottuk ki a reakcióidőt annak

tisztázása érdekében, hogy vajon a $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppms})_2\}_2]$ -el is érvényesül az a szabály, mely szerint a hőmérséklet csökkenésével nagyobb formiát-koncentráció érhető el, köszönhetően a formiátbomlás egyidejű visszaszorulásának.

7. táblázat. A kalcium-karbonát $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppms})_2\}_2]$ által katalizált hidrogénezése különböző hőmérsékleten.

(Reakció körülmények: 5 μmol $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppms})_2\}_2]$, 20 μmol mtppps, 10 ml H_2O , 2 bar CO_2 , 8 bar H_2 , 96 h)

$n(\text{CaCO}_3)/\text{mmol}$	pH	T/°C	$[\text{HCO}_2^-]/\text{mM}$	Konverzió/%
1	6,5	20	142,8	71,4
1	6,5	50	66,1	33,1
1	6,5	60	46,9	23,5
1	6,5	70	32,8	16,4

A 7. táblázatban összefoglalt eredményeink szerint a ródium(I)komplexhez hasonlóan megfigyelhető, hogy 20°C-on kaptuk a legnagyobb, 71,4%-os átalakulást jelentő 142,8 mM HCO_2^- értéket, míg 70°C-on ennél sokkal kisebb, 32,8 mM tapasztalható, ami mindössze 16,4%-os konverciónak felelt meg. Valószínűleg ebben az esetben is a formiát bomlása állhat e jelenség mögött, ami a hőmérséklet fokozásával erősödik. Ez utóbbi pontos tisztázása előtt érdemes megemlíteni, hogy a Rh-katalizátorral elért maximális koncentráció értékeket a $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppms})_2\}_2]$ tartalmú rendszer átlagosan 30%-al rendre felülmúlta mindegyik vizsgált hőmérsékletnél. Ez utóbbi két lehetséges magyarázatot vet fel, nevezetesen vagy a Ru-komplex aktívabb katalizátor, vagy pedig kisebb formiátbomlással kell számolni az esetében, ami segít felülmúlnia a $[\text{RhCl}(\text{mtppms})_3]$ aktivitását.

A $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppms})_2\}_2]$ formiátbontó képességét hasonló körülményeknél vizsgáltuk, mint a ródium(I)komplex esetében (8. táblázat). A vártnak megfelelően a kiindulási 200 mM HCO_2^- -oldatban Ar atmoszféra alatt sokkal nagyobb mértékű koncentrációesést tapasztaltunk, mint a hidrogénnel feltöltött gáztér esetében. Így, például 60°C-on Ar atmoszféra mellett a formiátbomlás mértéke 31,8%, míg H_2 nyomás alatt 11,9%-nak adódik. Mindez annak tulajdonítható, hogy H_2 előzetes bevitelére esetén számolni kell a formiát bomlásából képződő hidrogén-karbonát-ionok redukciójával, ami megakadályozza a fenti egyensúlyi

folyamatának az erőteljes eltolódását a formiát bomlása felé. Ugyanakkor a hőmérséklet növekedése arányosan gyorsítja fel a formiát-koncentráció csökkenését. Az 50°C-on mért 1,9%-os bomlással ellentétben 70°C hőmérsékleten ez az érték 26,6%-ra nő a H₂ tartalmú rendszerben. Így elmondható, hogy a ruténium(II)komplex esetében is, a hidrogénezési folyamatokban a kisebb hőmérsékleten elért nagyobb kalcium-karbonát konverzió a formiát kisebb mértékű bomlásával magyarázható.

8. táblázat. A $\text{Ca}(\text{HCO}_2)_2$ $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ -katalizált bomlása különböző hőmérsékleten.

(Reakció körülmények: 5 μmol $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$, 20 μmol mtppps, 1 mmol $\text{Ca}(\text{HCO}_2)_2$, 10 ml H₂O, 2 bar CO₂, 8 bar H₂, vagy 8 bar Ar, 6 h)

T/°C	Ca(HCO ₂) ₂ bomlás/%	
	H ₂ jelenlétében	Ar alatt
20	0	0
50	1,9	24,7
60	11,9	31,8
70	26,6	42,5

Ugyanakkor érdemes összevetni ezeket az adatokat a ródium-katalizátorral mért bomlási értékekkel (37. ábra). Ezekből egyértelműen kiderül, hogy a Ru-komplex sokkal kisebb mértékben váltja ki a formiát bomlását és már nemcsak 20°C-on szűnik meg ez a folyamat, ahogy a ródium(I)komplexnél volt tapasztalható, hanem az ennél jóval nagyobb 50°C-on is alig 1,9%-os bomlás figyelhető meg, amikor a $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ esetében még 20% HCO₂⁻ koncentráció csökkenés tapasztalható. Vajon elmondható, hogy a $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ mégis kisebb aktivitású, mint a Rh-katalizátor, és az erőteljesebb hidrogénező képessége annak tudható be, hogy kisebb mértékben bontja el a képződő reakcióterméket? Ezt a feltevést a 20°C-on kivitelezett kísérletek cáfolják, hiszen ilyen hőmérsékleten egyik komplexnél sem figyelhető meg formiátbomlás, a $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ mégis alulmarad a $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ -al szemben a katalitikus aktivitást illetően, hiszen amíg az előbbivel 107 mM koncentrációjú formiátoldatot kapunk, addig az utóbbinál ez az érték 142,8 mM-nak adódik. Ezek szerint a ruténium(II)komplex úgy őrzi meg hatékonyságát, hogy

a hidrogénezés közben kisebb mértékben bontja a képződő formiátot. Ez azonban nem feltétele az általa elért nagyobb katalitikus ciklusszámoknak.

A 100 bar-on végzett kísérletek továbbá azt bizonyítják, hogy a ródium(I)komplexhez hasonlóan a $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$, bár 10 bar-on és 20°C-on, több mint 70%-os konverziót eredményezett, mégis a kiindulási kalcium-karbonát mennyiségének teljes átalakulását ennél nagyobb nyomáson lehet csak megvalósítani. Ebben az esetben is megfigyelhető a szabad hangyasav keletkezése. 1 mmol CaCO_3 hidrogénezéséből 100 bar nyomáson a karbonát maradéktalan átalakulásából kapható 200 mM helyett 326,5 mM koncentrációjú formiátoldat érhető el, ami a kalcium-karbonátra kivetített konverziót tekintve 163%-nak felel meg (9. táblázat). Ez azt mutatja, hogy a ródium(I)komplexhez hasonlóan a Ru-katalizátor is képes a CaCO_3 teljes átalakításán túlmenően szabad hangyasav előállítására. Ugyanakkor, ahogyan a kutatások során megfigyelhettük az utóbbi komplex ilyen körülményeknél is aktívabb, mint a $\text{RhCl}(\text{mtppps})_3$, bár az eltérés közöttük alig több mint 6%.

9. táblázat. A képződött kalcium-formiát hatásának tanulmányozása a CO_2 további hidrogénezésére.

(Reakció körülmények: 5 μmol $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$, 20 μmol mtppps, 10 ml H_2O)

$n(\text{CaCO}_3)/$ mmol	$n\{\text{Ca}(\text{HCO}_2)_2\}/$ mmol	$p(\text{CO}_2)/$ bar	$p(\text{H}_2)/$ bar	T/°C	t/h	$[\text{HCO}_2^-]/$ mM
1	–	20	80	25	72	326,5
–	1	20	80	25	36	317,3
3	–	20	80	25	72	790,1
–	3	20	80	25	36	789,0

4.2. A bázisos magnézium-karbonát és a dolomit katalitikus átalakítása formiátokká

A kalcium-karbonát eredményes redukciója a Rh- és a Ru-mtppps komplexekkel egy olyan katalitikus rendszert képez, ahol a vegyipar számára értékes formiátosó, illetve hangyasav az olcsó szén-dioxidból és a természetben széleskörűen előforduló mészkőből képződik. Ugyanakkor Földünk nemcsak CaCO_3 tartalmú ásványokban gazdag, hanem más vízben rosszul oldódó karbonátokban is, mint a dolomit és a MgCO_3 . Így felvetődött e két utóbbi széntartalmú vegyület

kipróbálása is az általunk tanulmányozott $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ és $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ tartalmú homogénkatalitikus rendszerekben, amelyekben feltehetően a kalcium-karbonáthoz hasonlóan a megfelelő vizes szuszpenziók hidrogénezésére lehet számítani.

4.2.1. A $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ komplex hatékonysága a $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ és a bázisos MgCO_3 redukciójában

A dolomit és a bázisos magnézium-karbonát hidrogénezésére irányuló vizsgálatainkat úgy terveztük, hogy azok teljesen összhangban álljanak az előbbi CaCO_3 alapú kísérleteinkkel, amivel összeegyeztethető eredményeket kapunk mindhárom karbonát redukciójára nézve. Ennek értelmében a szilárd szubsztrátumok mennyiségét úgy választottuk meg, hogy azok teljes átalakulásából mindig azonos, 200 mM koncentrációjú formiátoldat alakulhasson ki.

10. táblázat. Karbonátok $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ -katalizált hidrogénezése 10 bar teljes gáznyomáson.

(Reakció körülmények: 10 μmol $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$, 15 μmol mtppps, 1 mmol CaCO_3 , 0,2 mmol $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 0,5 mmol $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, 2 mmol NaHCO_3 , 10 ml H_2O , 2 bar CO_2 , 8 bar H_2 , 15 h)

T/°C	$[\text{HCO}_2^-]/\text{mM}$			
	CaCO_3	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$	$4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	NaHCO_3
20	107,0	106,2	169,6	170,1
50	39,7	38,8	156,8	155,3
60	30,9	31,4	145,6	144,6
70	24,4	25,4	138,7	139,5
pH	6,5	6,5	8,0	8,0

A 10. táblázatban összegzett eredményeink elsősorban azt bizonyítják, hogy a ródium(I)komplexszel az újonnan vizsgált vízben rosszul oldódó karbonátok is hidrogénezhetők a kiválasztott reakció körülmények között. A 20-70°C tartományban kivitelezett katalitikus folyamatok továbbá azt látszanak igazolni, hogy az egyidejűleg zajló formiátbomlások, a CaCO_3 hidrogénezéséhez hasonlóan,

fokozódnak a hőmérséklet emelkedésével, aminek következménye az, hogy mind a dolomit, mind a bázisos magnézium-karbonát nagyobb hőfokon kisebb mértékben alakul át 10 bar teljes gáznyomáson. Mindeközben igazán meglepő fejleménynek adódott, hogy míg a dolomit esetében a kalcium-karbonáttal közel azonos HCO_2^- koncentrációkat értünk el, addig a bázisos MgCO_3 sokkal nagyobb mértékben hidrogéneződik, mint a CaCO_3 . Így az utóbbi 20°C-on 107 mM formiátoldatot eredményez, viszont a bázisos MgCO_3 majdnem 170 mM-at ad, ami az előbbinél 59%-al nagyobb érték, s ezzel összességében mintegy 85%-os konverziót biztosít a bázisos MgCO_3 -ra nézve. Ezt az eredményt összehasonlítva a tisztán NaHCO_3 -oldat hidrogénezésével kapottal elmondható, hogy a magnézium-karbonát közel azonos hatékonysággal hidrogéneződik, azaz ha figyelembe vesszük, hogy a HCO_3^- jelenti a redukció valódi szubsztrátumát, akkor adott körülményeknél nem képződhet több formiát. Tehát elvileg a bázisos MgCO_3 úgymond teljes hidrogénezhető része átalakul. A továbbiakban a bázisos MgCO_3 nem várt mértékű hidrogénezésének okait kíséreltük meg felkutatni.

11. táblázat. A $\text{Mg}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ és a $\text{Ca}(\text{HCO}_2)_2$ $[\text{RhCl}(\text{mtpms})_3]$ -katalizált bomlásának mértéke különböző hőmérsékleten.

(Reakció körülmények: 10 μmol $[\text{RhCl}(\text{mtpms})_3]$, 15 μmol mtpms , 1 mmol $\text{Mg}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 1 mmol $\text{Ca}(\text{HCO}_2)_2$, 2 bar CO_2 , 8 bar H_2 , 10 ml H_2O , 6 h)

T/°C	Formiát bomlás H_2 alatt/%	
	$\text{Mg}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}(\text{HCO}_2)_2$
20	0	0
50	18	20
60	30	33
70	42	46

Eddigi vizsgálataink azt mutatták, hogy a formiátbomlás jelentős csökkenést idéz elő a kalcium-karbonát konverziójában nagyobb hőmérsékleten, azonban 20°C-on már nem tapasztalható ez a jelenség. Így akár ebből következtethettünk volna arra, hogy nem ez lehet a kiváltó oka a bázisos MgCO_3 nagyobb mértékű hidrogéneződésének a kalcium-karbonáttal szemben, hiszen amíg ilyen hőmérsékleten a CaCO_3 redukciójából 107 mM formiátoldat keletkezik, addig a

bázisos magnézium-karbonáttal 169,6 mM kapható. Ennek ellenére megvizsgáltuk a magnézium-formiát bomlását és összehasonlítottuk a $\text{Ca}(\text{HCO}_2)_2$ átalakulásának mértékével. Az azonos körülmények között végzett kísérleti eredmények azt mutatják, hogy mindkét só oldatbeli tartalma közel ugyanolyan mértékben csökken az adott hőmérsékleteken, az eltérés mindössze 2-4% között mozog. Mindeközben valóban 20°C-on már a $\text{Mg}(\text{HCO}_2)_2$ esetében sem tapasztalható koncentráció változás a kiindulási 200 mM értékhez képest (11. táblázat).

12. táblázat. A CaO és KOH hatása a CaCO_3 $[\text{RhCl}(\text{mtppms})_3]$ -katalizált hidrogénezésére 10 bar nyomáson.

(Reakció körülmények: 10 μmol $[\text{RhCl}(\text{mtppms})_3]$, 15 μmol mtppms , 10 ml H_2O , 2 bar CO_2 , 8 bar H_2 , 15 h)

$n(\text{CaCO}_3)/\text{mmol}$	$n(\text{CaO})/\text{mmol}$	$n(\text{KOH})/\text{mmol}$	pH	T/°C	$[\text{HCO}_2^-]/\text{mM}$
1,0	–	–	6,5	50	39,7
1,0	–	–	6,5	60	30,9
1,0	–	–	6,5	70	24,4
0,8	0,2	–	6,5	50	45,0
0,8	0,2	–	6,5	60	37,6
0,8	0,2	–	6,5	70	31,9
0,8	–	0,4	6,5	50	61,3
0,8	–	0,4	6,5	60	52,5
0,8	–	0,4	6,5	70	43,5

A bázisos MgCO_3 hidrogénezése során egy másik fontos körülményt figyeltünk meg. A kísérleteink befejeztével az oldatok pH-ja mindig 8 körüli volt, ellenben a 6,5 értékkel, amit a CaCO_3 és a dolomit redukciója végeztével tapasztaltunk. Ezzel felvetődött annak a lehetősége, hogy esetleg a bázisos magnézium-karbonátban lévő $\text{Mg}(\text{OH})_2$ fejt ki pH növelő hatást, ami elősegíti a hidrogén-karbonát-ionok és ezáltal a formiát képződését. Ennek kiderítése érdekében kalcium-karbonáttal végeztük a hidrogénezést, miközben a rendszerhez kalcium-oxidot és kálium-hidroxidot adtunk olyan mennyiségekben, hogy azok megfeleljenek az előbbi kísérleteknél alkalmazott bázisos magnézium-karbonátban

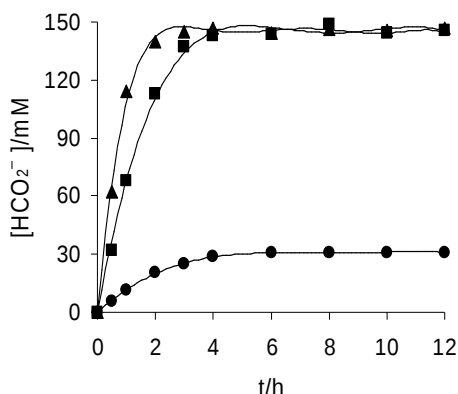
lévő $\text{MgCO}_3/\text{Mg}(\text{OH})_2$ aránynak, remélve, hogy ez egyben megoldás lehet a CaCO_3 nagyobb fokú átalakítására 10 bar nyomáson.

A 12. táblázatban összefoglalt eredmények azt mutatják, hogy az ilyen fajta manipuláció nem segített elérni a kalcium-karbonát nagyobb mértékű hidrogénezését. A CaO és a KOH bázikus anyagokból kapott hidrogén-karbonátok hidrogénezéséből származó formiát mennyiség egyszerűen kiegészíti a végső HCO_2^- koncentrációt. Bár viszonylag nagy növekedés tapasztalható a formiát képződésben, hiszen 50°C -on, például az eredeti hidrogénezéssel kapott 39,7 mM helyett CaO jelenlétében 45,0 mM, KOH mellett pedig 61,3 mM formiát-koncentráció kapható, ez viszont nem éri el a kalcium-karbonát 50%-os konverzióját sem. Ugyanakkor az oldat kémhatása sem változik a kísérletek végeztével és 6,5 értéken állapodik meg továbbra is, mint ahogy a tisztán CaCO_3 hidrogénezése esetén megfigyelhettük. Ennek ellenére ez a kis mértékű javulás mindenképp az alkalmazott bázikus anyagok pH növelő hatásának köszönhető, amivel sokkal több HCO_3^- jutott az oldatba és állt rendelkezésre a hidrogénezés számára.

A bázisos magnézium-karbonát nagyfokú hidrogéneződésében ezek szerint sem a formiátbomlás mértéke, sem pedig annak $\text{Mg}(\text{OH})_2$ tartalma nem játszik szerepet. Mivel ez utóbbi karbonát sokkal jobban oldódik a vízben, mint akár a CaCO_3 , vagy akár a dolomit,^[9] így nem kizárt, hogy a 10 bar teljes gáznyomás alatt az oldhatóságnak jelentősége van a hidrogénezésben, még ha a redukációs folyamat dinamikus természete maga után vonná a karbonátok beoldódását a formiátok képződésével.

A 48. ábrán a NaHCO_3 , a dolomit és a bázisos magnézium-karbonát hidrogéneződésének időfüggési görbéit tüntettük fel. Amíg a dolomit a kalcium-karbonáthoz hasonló jellegű és mértékű változást mutat, addig a bázisos MgCO_3 -al végzett kísérletek szerint a formiátképződés az előbbiektől eltérően már a reakció legelején sokkal gyorsabban halad. Bár a folyamat $67,7 \text{ h}^{-1}$ kezdeti sebessége meghaladja a CaCO_3 és a $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ karbonátokkal elért $11,6 \text{ h}^{-1}$ értéket, mégsem éri el a $114,3 \text{ h}^{-1}$ TOF-t, amit a nátrium-hidrogén-karbonát hidrogénezése esetében tapasztaltunk, mégis a görbék telítésénél csaknem azonos formiát-koncentráció kapható. A magnézium-karbonát kezdeti lemaradása a NaHCO_3 -tól valószínűleg a beoldódásra szükséges idő miatt lehet, azonban a végső HCO_2^- koncentrációkon ez mit sem változtat. Ugyanakkor a

hidrogénezés teljes szakaszában a dolomitnál jobban oldódó bázisos MgCO_3 sokkal nagyobb mértékben alakul át formiáttá (48. ábra). Amíg 30 percnél a bázisos MgCO_3 esetében 32,3 mM koncentrációt kaptunk, addig a dolomit csak 5,6 mM-t biztosít. Az egyensúlyba jutott rendszerek végső formiát-koncentrációi közötti különbség pedig már eléri a 114 mM-t.



48. ábra. A bázisos magnézium-karbonát, a dolomit és a NaHCO_3 redukciójának időfüggési görbéje.

(Reakció körülmények:
 $10 \mu\text{mol } [\text{RhCl}(\text{mtpmps})_3]$,
 $15 \mu\text{mol mtpmps}$, ● $1,0 \text{ mmol CaCO}_3$ és
 $0,5 \text{ mmol CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$
 ■ $0,2 \text{ mmol } 4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$,
 ▲ $2,0 \text{ mmol NaHCO}_3$, $10 \text{ ml H}_2\text{O}$,
 2 bar CO_2 , 8 bar H_2 , 60°C)

A bázisos MgCO_3 és a CaCO_3 10 bar-on való hidrogénezése közötti különbség azonban eltűnik, ha a gáztérben elég nagy nyomás uralkodik. Mindez annak ellenére történik, hogy a bázisos MgCO_3 könnyebben oldódik be az oldatba és ezáltal gyorsabban redukálódik, mint a kalcium-karbonát, 100 bar-on mégis ugyanolyan mennyiségű formiát képződik mindkettőjük hidrogénezése során. Amíg $1,0 \text{ mmol CaCO}_3$ esetén 305 mM HCO_2^- koncentrációt kaptunk, addig $0,2 \text{ mmol}$ bázisos MgCO_3 $299,1 \text{ mM}$ -t ad. Tehát a magnézium-karbonát jobb oldhatósága ilyen nagy nyomáson már csak azt eredményezheti, hogy esetleg hamarabb éri el a rendszer a dinamikus egyensúlyi állapotot, de a végső HCO_2^- koncentrációra egyáltalán nincs hatással. Ugyanakkor a képződő $\text{Mg}(\text{HCO}_2)_2$ a kalcium-formiáthoz hasonlóan kiváltja a szabad hangyasav képződését is, amivel a reakciótermék koncentrációja jelentősen felülmúlja a karbonátok maximális konverziójából kapható értéket (13. táblázat). Következésképpen a karbonátokban szereplő alkáliföldfémek nagy nyomáson a redukció mértékét nem határozzák meg, ugyanakkor nem kizárt, hogy azok oldhatóságán keresztül a hidrogénezés sebességét szabják meg.

13. táblázat. A képződött magnézium-formiát hatásának tanulmányozása a CO₂ további hidrogénezésére.

(Reakció körülmények: 10 μmol [RhCl(mtppps)₃], 15 μmol mtppps, 10 ml H₂O, 25°C)

n{Mg(HCO ₂) ₂ ·2H ₂ O}/ mmol	n{4MgCO ₃ ·Mg(OH) ₂ ·H ₂ O}/ mmol	p(CO ₂)/ bar	p(H ₂)/ bar	T/°C	[HCO ₂ ⁻]/ mM
–	1	72	20	80	299,1
1	–	36	20	80	299,6
–	3	72	20	80	713,0
3	-	36	20	80	712,8

4.2.2. A bázisos magnézium-karbonát és a dolomit vizes szuszpenzióinak hidrogénezése [{RuCl₂(mtppps)₂}₂] katalizátor segítségével

A CaCO₃·MgCO₃ és a bázisos MgCO₃ hidrogénezésének vizsgálata azt mutatta, hogy ugyanazok a sajátságok érvényesek a Ru-katalizátort tartalmazó rendszerekre is, mint ami a [RhCl(mtppps)₃] esetében volt tapasztalható (10. és 14. táblázat).

14. táblázat. A dolomit és a magnézium-karbonát [{RuCl₂(mtppps)₂}₂]-katalizált hidrogénezése különböző hőmérsékleten.

(Reakció körülmények: 5 μmol [{RuCl₂(mtppps)₂}₂], 20 μmol mtppps, 1,0 mmol CaCO₃ 0,2 mmol 4MgCO₃·Mg(OH)₂·H₂O, 0,5 mmol CaCO₃·MgCO₃, 10 ml H₂O, 2 bar CO₂, 8 bar H₂, 15 h)

T/°C	[HCO ₂ ⁻]/mM		
	CaCO ₃	CaCO ₃ ·MgCO ₃	4MgCO ₃ ·Mg(OH) ₂ ·H ₂ O
20	142,8	141,5	170,9
50	66,1	65,5	159,8
60	46,9	47,3	153,0
70	32,8	32,2	144,5
pH	6,5	6,5	8,0

Mindkét vízben rosszul oldódó karbonát sikeresen hidrogénezhető úgy, hogy ezekben az esetekben is a CO₂ hatására alakulnak ki belőlük a

hidrogén-karbonát-ionok, amelyek a $[\{RuCl_2(mtppps)_2\}_2]$ közreműködésével formiáttá redukálódnak. A 10 bar nyomáson kivitelezett hidrogénezések végső, egyensúlyi HCO_2^- koncentrációit itt is a bomlási folyamatok szabják meg, hiszen míg a $Mg(HCO_2)_2$ 20°C-on a Ru(II)-mtppps komplex hatására nem bomlik el, addig 70°C-on 24,3%-ban változhat a kiindulási koncentrációja (15. táblázat). Ennek megfelelően 70°C hőmérsékleten érhető el a legkisebb hidrogéneződés, a dolomittal 32,2 mM, a bázisos magnézium-karbonáttal 144,5 mM formiátoldat kapható. 20°C-on most sem tapasztalható a $Mg(HCO_2)_2$ bomlása, így csak a formiátképződési folyamatok hatására sokkal nagyobb HCO_2^- koncentrációk kaphatók: a $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ 141,5 mM-t, a bázisos $MgCO_3$ pedig 170,9 mM-t ad. (14. táblázat).

15. táblázat. A $Ca(HCO_2)_2$ és a $Mg(HCO_2)_2 \cdot 2H_2O$ $[\{RuCl_2(mtppps)_2\}_2]$ -katalizált bomlásának összehasonlítása különböző hőmérsékleten.

(Reakció körülmények: 5 μ mol $[\{RuCl_2(mtppps)_2\}_2]$, 20 μ mol mtppps, 1 mmol $Ca(HCO_2)_2$, 1 mmol $Mg(HCO_2)_2 \cdot 2H_2O$, 10 ml H_2O , 2 bar CO_2 , 8 bar H_2 , 6 h)

T/°C	Formiát bomlás H_2 alatt/%	
	$Mg(HCO_2)_2 \cdot 2H_2O$	$Ca(HCO_2)_2$
20	0	0
50	0,5	1,9
60	9,5	11,9
70	24,3	26,6

A vízben rosszul oldódó karbonátok redukációjában eredményeink szerint a ródium(I)- és a ruténium(II)-mtppps komplexek közel azonos aktivitást mutatnak a 100 bar nyomáson kivitelezett kísérleteknél. Az ennél jóval kisebb 10 bar-on a ruténium(II)komplex fejt ki mintegy 30%-al nagyobb hidrogénező készséget a $CaCO_3$ és a dolomit esetében, viszont ez a különbség a bázisos magnézium-karbonátnál mindössze 3%-ra redukálódik. Így a legelső eredményeinknél, a $CaCO_3$ hidrogénezésében tapasztalt ötszörös különbség az elért katalitikus ciklusszámok tekintetében nem általános érvényű, különösen a többi vízben rosszul oldódó karbonát redukációjára nézve. Ebből is látszik, hogy a

hidrogénezés paramétereinek megválasztása milyen jelentős hatással bír a katalízis végső eredményére (16. táblázat).

16. táblázat. A képződött magnézium-formiát hatásának tanulmányozása a CO₂ további hidrogénezésére.

(Reakció körülmények: 5 μ mol $[\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2]_2$, 20 μ mol mtppps, 10 ml H₂O, 25°C)

$n\{\text{Mg}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\} /$ mmol	$n\{4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}\} /$ mmol	$p(\text{CO}_2) /$ bar	$p(\text{H}_2) /$ bar	t/h	$[\text{HCO}_2^-] /$ mM
–	1	20	80	72	311,7
1	–	20	80	36	307,3
–	3	20	80	72	787,0
3	–	20	80	36	784,9

4.3. További vízben rosszul oldódó karbonátok hidrogénezése ródium(I)-mtppps komplexszel

Az eddig tanulmányozott 10 bar nyomású katalitikus hidrogénezési rendszerekben döntő szerephez jut a hidrogén-karbonát-ionok kialakulásának sebessége. Ezt minden bizonnyal az alkáliföldfém-karbonátok vízben való oldhatósága határozza meg elsősorban. Feltételezésünket arra alapozzuk, hogy a MgCO₃ vizes oldatra vonatkoztatott K_s értéke sokkal nagyobb ($6,82 \cdot 10^{-6}$), mint a CaCO₃ esetében ($3,36 \cdot 10^{-9}$), azaz jobban oldódik vízben, ami vizsgálataink szerint kapcsolatot mutat a nagyobb mértékű hidrogéneződéssel (17. táblázat).

A továbbiakban más vízben rosszul oldódó karbonátok $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ komplexszel végzett hidrogénezését vizsgáltuk annak reményében, hogy az oldhatósági szorzatok, illetve a kapott formiát-koncentrációk között az előbbi összefüggést igazolni tudjuk. A 17. táblázatban szereplő kísérleti eredményekből látható, hogy a legnagyobb 67,7 mM formiát-koncentrációt a bázisos magnézium-karbonát esetében kaptuk, ugyanakkor ennek volt a legnagyobb K_s értéke. Ez utóbbi csökkenésével, kisebb lesz a karbonátok oldhatósága, ami a redukció mértékének csökkenésében is előtűnik olyannyira, hogy az ólom(II)- és réz(II)-karbonát esetében már alig tapasztalható hidrogénezés. Következésképpen elmondható, hogy bár nem tisztázott a karbonátok fémkomponenseinek a

hidrogénezésre gyakorolt katalitikus szerepe, mégis a vízben való oldhatóságuk növekedésével arányosan javul a hidrogénezés aránya.

17. táblázat. Vízben rosszul oldódó karbonátok homogénkatalitikus hidrogénezése $[RhCl(mtppps)_3]$ -al.

(Reakció körülmények: $5\ \mu\text{mol}$ $[RhCl(mtppps)_3]$, $15\ \mu\text{mol}$ $mtppps$, $10\ \text{ml}$ H_2O , 60°C , $1\ \text{h}$)

Karbonát	$n_{\text{karbonát}}/\text{mmol}$	pH	K_s	$[HCO_2^-]/\text{mM}$	TON
$4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot H_2O$	0,2	8	$(MgCO_3)\ 6,8 \cdot 10^{-6}$ $\{Mg(OH)_2\}\ 5,6 \cdot 10^{-12}$	67,7	67,7
$CaCO_3$	1,0	6,5	$3,4 \cdot 10^{-9}$	11,6	11,6
$CaCO_3 \cdot MgCO_3$	0,5	6,5	$(CaCO_3)\ 3,4 \cdot 10^{-9}$ $(MgCO_3)\ 6,8 \cdot 10^{-6}$	11,6	11,6
$BaCO_3$	1,0	7	$8,1 \cdot 10^{-9}$	13,8	13,8
$SrCO_3$	1,0	6,5	$5,6 \cdot 10^{-10}$	5,5	5,5
$NiCO_3 \cdot 2Ni(OH)_2$	0,3	7	$(NiCO_3)\ 1,4 \cdot 10^{-7}$ $\{Ni(OH)_2\}\ 5,5 \cdot 10^{-16}$	19,6	19,6
$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$	0,5	6,5	$(CuCO_3)\ 1,4 \cdot 10^{-10}$ $\{Cu(OH)_2\}\ 4,8 \cdot 10^{-20}$	0,4	0,4
$(PbCO_3)_2 \cdot Pb(OH)_2$	0,3	6,5	$(PbCO_3)\ 7,4 \cdot 10^{-14}$ $\{Pb(OH)_2\}\ 1,4 \cdot 10^{-20}$	0,3	0,3

4.4. A $[RhCl(mtppps)_3]$ és a $\{[RuCl_2(mtppps)_2]_2\}$ katalizátorokkal elérhető hatékony homogénkatalitikus rendszerek

A vízben rosszul oldódó karbonátok hidrogénezésével kapott katalitikus ciklusszámokat érdemes összevetni az irodalomban közölt más rendszerekben tapasztalt TON és TOF értékekkel, ahol a CO_2 vagy annak valamilyen formáját redukálták hangyasavvá és származékaivá (1. és 18. táblázat). Ez módot ad saját eredményeink értékelésére és megengedi, hogy azokat elhelyezzük a többi hidrogénezési rendszerek között a katalitikus hatékonyságok tekintetében.

A 18. táblázatból láthatjuk, hogy a hatékony katalitikus rendszerek kialakításában fontos megtalálni az optimális reakció körülményeket, hiszen előbbi vizsgálatainkból is kiderült, hogy azok nagyban befolyásolják a katalízis végkimenetelét. Ugyanakkor a Rh- és a Ru- $mtppps$ komplexekkel a jelentős

katalitikus ciklusszámok eléréséhez általában nagy nyomás szükségeltetik. A vízben rosszul oldódó karbonátok redukciója, mint általában a vizes oldatban lefolyó CO₂ hidrogénezések, messze elmaradnak a szuperkritikus fázisban kapható ciklusszámoktól. S valóban az általunk elért legnagyobb 2000 körüli TON, például jóval kisebbnek bizonyul a 31000 feletti katalitikus ciklusszámtól, amit a [RuCl(OAc)(PMe₃)₄]-el kaptak a scCO₂ hidrogénezésekor.^[86] Azonban ez az általunk kapott érték összemérhető más azonos reakcióközegben kivitelezett katalízissal, mint például a [RhCl(mtppts)₃] komplexszel elért 3439 TON-el.^[79] Sőt több esetben érvényes ez a szerves oldószerekben végzett hidrogénezéssel szemben is, ahol a [Ru₂(CO)₅(dppm)₂]-el 2160 TON, a [RhH(cod)]₂-el 2200 katalitikus ciklusszámot kaptak.^[79,85] Bár az óránkénti katalitikus ciklusszámokat tekintve a rendszerünkben elért maximális 530 h⁻¹ elmarad a más esetben kapott legnagyobb értékektől, hiszen például a [RuCl(OAc)(PMe₃)₄]-el scCO₂-ben 95000 TOF érhető el,^[86] viszont a [Ru₂(CO)₅(dppm)₂]-el és a [RhCl(cod)]₂-el szerves oldószerben elért 103 és 122 óránkénti ciklusszámok ennél kisebbnek bizonyulnak.^[79,85]

18. táblázat. A [RhCl(mtppps)₃] és [{RuCl₂(mtppps)₂}] komplexek által hidrogénezett vizes kalcium- és magnézium-karbonát tartalmú katalitikus rendszerek hatékonysága.

(Reakció körülmények: 10 μmol [RhCl(mtppps)₃], vagy 5 μmol [{RuCl₂(mtppps)₂}], mtppps/Rh=4,5:1, mtppps/Ru=4:1, 10 ml H₂O)

Katalizátor	Karbonát	n _{karbonát} /mmol	p(CO ₂)/bar	p(H ₂)/bar	T/°C	t/h	TON	TOF/h ⁻¹
[RhCl(mtppps) ₃]	CaCO ₃	1	2	8	20	72	103	1,4
[RhCl(mtppps) ₃]	CaCO ₃	10	20	80	25	72	2087	29
[RhCl(mtppps) ₃]	CaCO ₃	5	20	80	60	7	1050	150
[{RuCl ₂ (mtppps) ₂ }]	CaCO ₃	5	20	80	60	7	1210	173
	MgCO ₃ (bázisos)	2,4	20	80	60	4	1988	497
[RhCl(mtppps) ₃]	MgCO ₃ (bázisos)	1	20	80	60	2	900	450
	MgCO ₃ (bázisos)	2,4	20	80	60	4	2120	530
[{RuCl ₂ (mtppps) ₂ }]	MgCO ₃ (bázisos)	1	20	80	60	2	982	491
	MgCO ₃ (bázisos)	1	20	80	60	2	982	491

Tehát a hidrogénezéssel kapott nem ritka 2000 TON körüli értékekkel és az ehhez rendelhető 400-500 TOF-al több, mint átlagosnak tekinthetjük az általunk kialakított katalitikus rendszereket. Ráadásul mi nem használunk olyan nitrogéntartalmú bázikus anyagokat, amelyek sebességnövelő hatása egyértelműen bizonyított. Így az amin mentes hidrogénezésben elért viszonylag nagy TON értékek ebből a szempontból is értékes eredménynek tekinthetők.

4.5. A kalcium-karbonát redukciója alternatív hidrogénforrásokkal

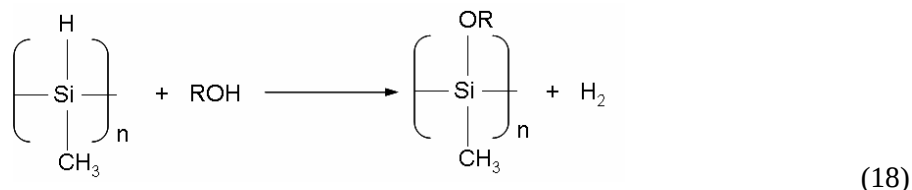
A homogénkatalitikus hidrogénezési folyamatok mellett, hogy szelektívek és meglehetősen nagy katalitikus ciklusszámok érhetők el segítségükkel, több hiányosságban szenvednek. Elsősorban az oldott katalizátorok regenerálása és újrahasznosítása jelent komoly gondot. Ugyanakkor az általában nemesfémtartalmú, költséges katalitikusan aktív anyagok kinyerésén túlmenően nem mondható el, hogy maga a hidrogén gáz is olcsóvá tenné ezeket az eljárásokat. Természetesen mindez érvényes saját rendszerünkre is, ahol a vízben rosszul oldódó karbonátok redukcióját valósítjuk meg. A továbbiakban erre a két nehézségre igyekeztünk, ha nem is végleges, de valamilyen enyhítő megoldást fellelni. Ennek érdekében először olyan alternatív hidrogénforrást szerettünk volna találni, amellyel hasonló hatékonysággal valósíthatjuk meg a hidrogénezést, mint amit a H_2 gázzal értünk el. Választásunk a polimetil-hidrosziloxánra esett és a nátrium-hipofoszfitra, ami közismerten erős redukálószer.

A PMHS a szilikonipar egyik jelentős mellékterméke, amely nagy mennyiségekben képződik évente. Nem toxikus, olcsó, enyhe redukálószer. Ráadásul könnyen átadja hidrogénatomjait a fém-katalizátoroknak.^[107] Kutatások eredményei szerint a sziloxán hatékonyan redukálja a karbonil-csoportokat, sőt eközben nem egyszer nagy szelektivitás is elérhető.^[108,109] Annak ellenére, hogy rendszerünkben nem szerves molekulák szerepelnek szubsztrátumként, mégis az előbbiek reményt adtak arra, hogy a $CaCO_3$ homogénkatalitikus átalakítását formiátokká eredményesen valósítsuk meg ezzel az ígéretes redukálószerrel.

4.5.1. Polimetil-hidrosziloxánnal végzett hidrogénezés a $[RhCl(mtpmps)_3]$ katalizátor hatására

A ketonok redukálása során a PMHS a hidrogénatomjait a fém-katalizátorokon keresztül adja át a karbonil-csoportoknak. Eközben, ha a kísérleteket protikus oldószerekben végzik, nem ritka a hidrogénfejlődés, aminek

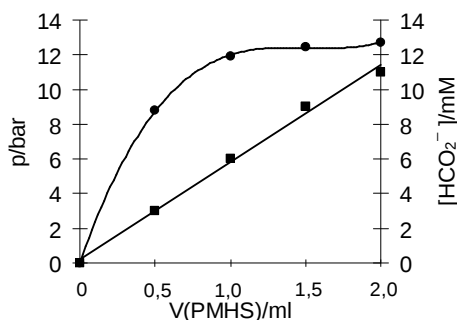
következtében gumyszerű anyag marad vissza a sziloxánból. Ez annak tudható be, hogy a Si–H csoport reakcióba lép a vízzel vagy OH csoportokat tartalmazó más savas karakterű vegyületekkel, miáltal H₂ fejlődik és Si–OR kötések jönnek létre. Ez utóbbiak polikondenzáció után még hosszabb láncokká egyesülnek, aminek következtében akár szilárd maradékokat hagyhatnak maguk után (49. ábra).^[110]



49. ábra. A PMHS kölcsönhatása protikus vegyületekkel (R=H, CH₃, C₂H₅).^[108]

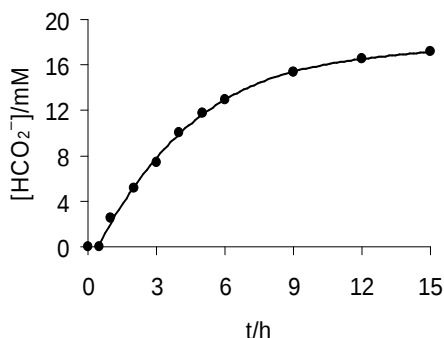
A CaCO₃ redukcióját úgy terveztük meg, hogy a dihidrogénnel végzett vizsgálatokkal összevethető eredményeket kapjunk, ugyanakkor H₂ gázt egy esetben sem tartalmazott a gáztér. A kezdeti vizsgálatok azt bizonyították, hogy a 2 bar kiindulási szén-dioxiddal a nyomás nem marad állandó, hanem a reakció előrehaladtával a PMHS mennyiségével arányos mértékben nő. A gázfejlődés minden bizonnyal az előbb említett folyamatnak tudható be, mivel vizes oldatban végeztük kísérleteinket. Ennek köszönhetően rendszerünkben is minden bizonnyal H₂ jelenik meg, ami eredményeink szerint valóban képes redukálni a kalcium-karbonátot. A hidrogénezés alakulását az 50. ábra mutatja be. Eszerint a PMHS mennyiségének növelése nagyobb nyomás értékekhez vezet, amivel kezdetben nagyobb HCO₂[–] koncentrációkat értünk el. 0,5 ml PMHS közel 3 bar nyomásnövekedést idéz elő, a kapott oldat formiát-koncentrációja pedig 9 mM. Ugyanakkor 1 ml és annál nagyobb mennyiségű sziloxán alkalmazásánál a 12 mM értéktől már nem tapasztaltunk jelentősebb változást a hidrogénezés mértékében annak ellenére, hogy a hidrogénfejlődés folyamatosan nő 6-tól 11 bar-ig. Következésképpen elmondhatjuk, hogy a PMHS hatására is képződhet formiát a CaCO₃ tartalmú rendszerünkben, vagyis a szabad hidrogén kiváltható ezzel a redukálószerrel. Feltehetően ebben az esetben az oldószer egy része reakcióba lép a polimetil-hidrosziloxánal a hidrogénfejlődés érdekében. Így ez azt is jelenti, hogy a formiát-koncentráció értékeket ilyen formában nem lehet teljes egészében összehasonlítani a dihidrogénnel végzett kísérletek eredményeivel, hiszen az előbbieket a kiindulási 10 ml-nél kisebb térfogatokban képződött reakciótermék mennyiségekre vonatkoznak. Mivel a PMHS alkalmazásával végzett vizsgálatok során az oldat végső térfogata 8-9 ml között ingadozott, így csak tájékoztató

jelleggel lehetett párhuzamot vonni a dihidrogént és ezt az alternatív hidrogénforrást tartalmazó rendszer hatékonysága között.



50. ábra. A CaCO₃ hidrogénezése során tapasztalt nyomásnövekedés és a keletkezett formiát koncentrációjának változása a hozzáadott PMHS térfogatától.

(Reakció körülmények:
10 μmol [RhCl(mtpmps)₃],
15 μmol mtpmps, 1 mmol CaCO₃,
10 ml H₂O, 2 bar CO₂, 6 h, 60°C,
● [HCO₂⁻]/mM, ■ p/bar)



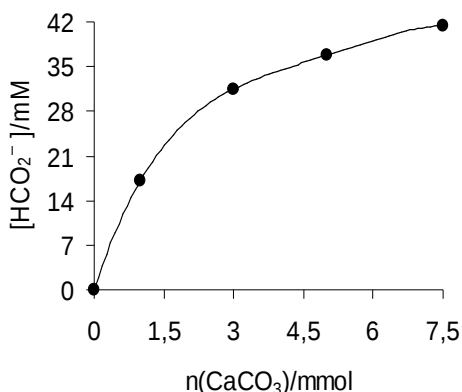
51. ábra. A PMHS jelenlétében végzett CaCO₃ hidrogénezés időfüggése.

(Reakció körülmények:
10 μmol [RhCl(mtpmps)₃],
15 μmol mtpmps, 1 mmol CaCO₃,
1,35 ml PMHS, 10 ml H₂O, 2 bar CO₂,
60°C)

Ugyanakkor meg kell említeni, hogy a polimetil-hidrosziloxánnal végzett reakciók során minden esetben szilárd képződmény alakult ki, ami a hidrogénfejlődés velejárójaként tekinthető. Ez azt is jelenti, hogy a szerves rendszerekkel ellentétben, esetünkben a PMHS kötött hidrogénje nem közvetlenül adódik át a szubsztrátumra, hanem ahhoz előbb szabad állapotba kell átmennie. Emellett a képződött szilárd mellékterméket minden nehézség nélkül, ülepítéssel el lehet távolítani a vizes fázistól.

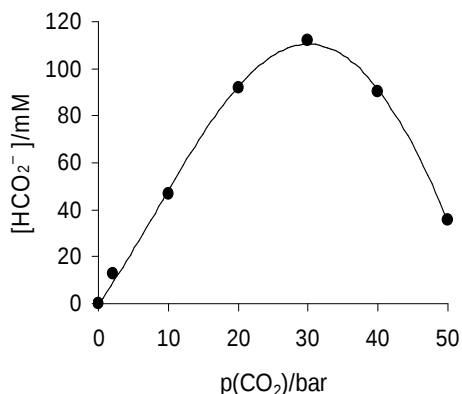
A továbbiakban a PMHS által kiváltott hidrogénezést, azaz a formiát-koncentráció változását időben kísértük nyomon. Ennek érdekében 1,35 ml sziloxánt használtunk, ami olyan nagyságú hidrogénnyomást eredményez, mint amit az eredeti H₂ tartalmú rendszerünknel alkalmaztunk. Hidrogénfejlődést azonban csak nem sokkal a reakció megkezdése után tapasztaltunk (51. ábra). Ehhez mintegy 30 perc volt szükséges, ami egyidejűleg kiváltotta a PMHS sűrűsödését, majd későbbi megszilárdulását. Ugyanakkor a nyomásnövekedés előtt

nem is mérhető formiát a reakcióelegyben, tehát a szerves rendszerekkel ellentétben a hidrogén valóban nem közvetlenül adódik át a sziloxánról, hanem előbb H_2 gáznak kell fejlődni ahhoz, hogy megtörténjen a $CaCO_3$ redukciója. Mindezt az időfüggési görbe kezdeti indukciós periódusa bizonyítja. A maximálisan elérhető formiát-koncentráció közel 17 mM, ami elmarad a 60°C-on, H_2 gázzal kapható 29 mM-től. Azonban ez így is elfogadható eredménynek tekinthető a hidrogéngázt helyettesítő PMHS részéről.



52. ábra. A képződött formiát koncentrációjának változása a szubsztrátum mennyiségével.

(Reakció körülmények:
 $10 \mu mol [RhCl(mtppps)_3]$,
 $15 \mu mol mtppps$, $10 ml H_2O$,
 $1,35 ml PMHS$, $2 bar CO_2$, $60^\circ C$, $15 h$)



53. ábra. A képződött formiát koncentrációjának változása a CO_2 nyomásával.

(Reakció körülmények:
 $10 \mu mol [RhCl(mtppps)_3]$,
 $15 \mu mol mtppps$, $1 mmol CaCO_3$,
 $10 ml H_2O$, $1,5 ml PMHS$, $60^\circ C$, $15 h$)

Az alternatív hidrogénforrással kivitelezett redukciós folyamatokba a $CaCO_3$ mennyiségének jelentős beleszólása van. Az utóbbi növekedésével kezdetben lineárisan nő a képződött formiát koncentrációja és a dihidrogénnel tapasztalt telítődés itt nem figyelhető meg egyértelműen. Bár kisebb intenzitású, de mégis folyamatos a hidrogénezés még 7,5 mmol karbonátnál is, azonban ebben az esetben sem múlható felül jelentősen az eredeti rendszerben maximálisan elérhető 35 mM körüli érték (52. ábra). A továbbiakban a CO_2 nyomás növelésével szeretnénk volna az eddiginél nagyobb formiát-koncentrációkat kapni. A 53. ábrán látható, hogy ezt sikerült is elérni, hiszen 30 bar-ig folyamatosan nőtt az oldat formiát tartalma, amelynél 110 mM formiát-koncentrációt kaptunk. Azonban az ennél

nagyobb szén-dioxid nyomás már nem volt képes tovább javítani a hidrogénezés mértékén. A képződő CO_2 és H_2 aránya itt már több mint 4:1 értékeket vesz fel, ami feltehetően visszaveti a formiát hatékony kialakulását. Ugyanez a jelenség figyelhető meg az eredeti CaCO_3 tartalmú rendszerünkénél is, amikor az optimális gázarányokat határoztuk meg. Azonban akkor a szén-dioxid és a hidrogén 1:4 aránya bizonyult optimálisnak, amelytől eltérő értéknél kisebb CaCO_3 konverziókat kaptunk (31. ábra).

19. táblázat. A vizes CaCO_3 szuszpenzió hidrogénezése PMHS alkalmazásával különböző hőmérsékleten.

(Reakció körülmények: 10 μmol $[\text{RhCl}(\text{mtpmps})_3]$, 15 μmol mtpmps , 1 mmol CaCO_3 , 10 ml H_2O)

$V_{\text{PMHS}}/\text{ml}$	$p(\text{CO}_2)/\text{bar}$	$p(\text{H}_2)/\text{bar}$	t/h	$T/^\circ\text{C}$	$[\text{HCO}_2^-]/\text{mM}$
1,3	2	8	15	70	15,8
1,3	2	8	15	60	17,2
1,3	2	6	15	50	16,5
1,3	2	8	24	50	20,2
1,3	2	5	15	40	15,1
1,3	2	8	36	40	22,3
1,3	2	~0,1	15	20	3,1

A hőmérséklet hatását vizsgáló kutatásaink a továbbiakban fényt derített arra, hogy a dinamikus egyensúlyi állapotban kapott végső formiát-koncentrációk hasonlóan alakulnak, mint az eredeti H_2 gázt tartalmazó rendszerben azzal a különbséggel, hogy az utóbbiaktól valamivel elmaradnak (10. és 19. táblázat). Tehát a 40°C-on kivitelezett reakciónál kapott 22,3 mM nagyobb mértékű hidrogénezést jelent, mint 50°C-on vagy 70°C-on tapasztalható 20,2 mM és 15,8 mM értékek. Ugyanakkor a hidrogénfejlődés lezajlásához is időre van szükség, ezért a végső formiát-koncentrációkat is később éri el a rendszer, mint normális esetben. Amíg 40°C-on a végső formiát-koncentráció eléréséhez 36 óra szükséges, addig 50°C-on 24 óra és 70°C-on 15 óra szükséges. Másrésről a hőmérséklet is befolyásolja a hidrogén megjelenésének sebességét, hiszen minél kisebb az értéke, annál hosszabb ideig tart a gázfejlődés. Másfelől egy kritikus értéknél, a katalizátor már alig képes kiváltani a hidrogén felszabadulását. Ennek

megfelelően 20°C-on hiába vártuk volna, hogy sokkal nagyobb reakcióhozamot érjünk el azzal, hogy itt nem kell számolnunk a formiát bomlásával, alig történt formiátképződés, mivel ilyen hőmérsékleten nem képes a katalizátor H₂ gázt fejleszteni.

A polimetil-hidrosziloxánnal végzett redukciós kísérleteknél azt tapasztalták, hogy a cinkvegyületek és a fluoridok jótékonyan hatnak a redukciók kimenetelére.^[109] A kalcium-karbonát hidrogénezése esetén is meg szeretnénk volna vizsgálni, hogy az említett promotorok hatására, vajon itt is nagyobb formiát-koncentrációt lehet elérni.

20. táblázat. Cink- és fluorvegyületek promotor hatásainak vizsgálata a CaCO₃ szuszpenzió PMHS általi hidrogénezésében.

(Reakció körülmények: 10 μmol [RhCl(mtpmps)₃], 15 μmol mtpmps, 1 mmol CaCO₃, 10 ml H₂O, 60°C, 15 h)

<i>n(ZnCl₂)/mmol</i>	<i>n(NaF)/mmol</i>	<i>V_{PMHS}/ml</i>	<i>p(CO₂)/bar</i>	<i>p(H₂)/bar</i>	<i>[HCO₂⁻]/mM</i>
–	–	1,3	2	8	17,2
0,15	–	1,3	2	8	7,0
0,30	–	1,3	2	8	5,5
0,45	–	1,3	2	6	4,2
–	0,15	1,3	2	8	20,1
–	0,30	1,3	2	8	26,8

A 20. táblázat a ZnCl₂ és a NaF hatását mutatja be a PMHS-el végzett hidrogénezésekre. Míg a cinkvegyület nemhogy javít, hanem ront a redukció mértékén, addig a nátrium-fluoriddal mintegy 56%-os formiát-koncentráció növekedés tapasztalható. Promotorok hiányában a PMHS hatására 17,2 mM koncentrációt kaptunk, 0,15 mmol cink-kloriddal viszont csak 7 mM-t értünk el. 0,15 mmol NaF segítségével már 20,1 mM-ra, 0,3 mmol esetén pedig akár 26,8 mM-ra növekedhet a formiát-koncentráció. A CaCO₃ PMHS általi hidrogénezésében így a NaF valóban promotor hatással bír.^[111]

4.5.2. A PMHS alkalmazása a CaCO_3 $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtpmps})_2\}_2]$ komplexszel katalizált átalakulásában

A Rh-katalizátorhoz hasonlóan a ruténium(II)komplex ugyanúgy képes a PMHS-ből hidrogént fejleszteni, és pedig a kísérletek során tapasztalt nyomásértékek növekedéséből ítélve közel azonos hatékonysággal. A katalitikus oldatreakció által generált H_2 gáz ebben a rendszerben is sikeresen alkalmazást talál a CaCO_3 redukciójában. Mindemellett az eddigieknek megszokottan folyamatosan érzékelhető a tanulmányozott katalizátorok minimális aktivitás különbsége, ami a kettőjük közötti versenyt ismét a $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtpmps})_2\}_2]$ javára dönti el. Amíg, például a ródium-komplexszel azonos körülményeknél 50°C -on 20,2 mM formiát-koncentráció kapható, addig a ruténium-katalizátorral valamivel nagyobb, 22,5 mM érhető el. (19. és 21. táblázat).

21. táblázat. A vizes CaCO_3 szuszpenzió Ru-mtpmps komplex általi hidrogénezése PMHS által különböző hőmérsékleten.

(Reakció körülmények: 5 μmol $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtpmps})_2\}_2]$, 20 μmol mtpmps, 1 mmol CaCO_3 , 10 ml H_2O)

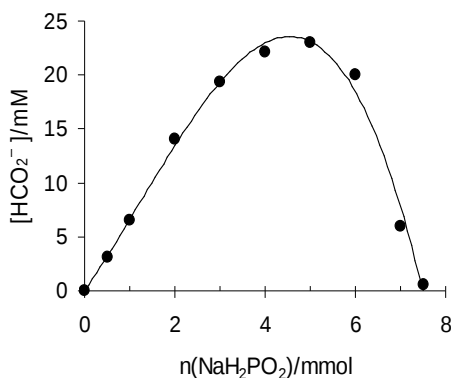
$V_{\text{PMHS}}/\text{ml}$	$p(\text{CO}_2)/\text{bar}$	$p(\text{H}_2)/\text{bar}$	t/h	$T/^\circ\text{C}$	$[\text{HCO}_2^-]/\text{mM}$
1,3	2	8	15	70	17,5
1,3	2	8	15	60	19,2
1,0	2	6	6	60	17,9
1,5	30	12	15	60	75,6
1,3	2	8	15	60	20,3
1,3	2	8	24	50	22,5
1,5	2	8	15	20	4,2

A formiátbomlás továbbra is megszabja az egyensúlyi formiát-koncentrációk értékét, ami az előbbi dihidrogén vizsgálatoknak nem mond ellent, hiszen kisebb hőmérsékleten a polimetil-hodrosziloxán hatására is nagyobb HCO_2^- koncentráció kapható. Természetesen ez utóbbi velejárója, amint a Rh(I)komplexnél tapasztaltuk, a meghosszabbodott reakcióidő, ami már magába foglalja a H_2 fejlesztéséhez szükséges periódust is. Míg 70°C -on a 17,5 mM koncentrációt 15 óra alatt eléri a rendszer, addig 50°C -on a 22,5 mM-hoz 24 óra szükséges. A nagyobb CO_2 nyomás itt is javít a kalcium-karbonát konverzióján, hiszen az így

elért 75,6 mM koncentráció nagyobb, mint amit 10 bar teljes nyomáson kapunk, bármelyik hőmérsékleten elért értéket is vesszük figyelembe. Azonban az igazán nagy formiát-koncentrációk eléréséhez szükséges hidrogén mennyiséget nem tudjuk hozzá biztosítani, egyrészt mert kizárólag véges térfogatú PMHS-t tudunk használni a reakció technikánkból kifolyólag, másrészt nehezen oldható meg a nagy mennyiségű sziloxánnal való munka, mivel annak megszilárdulása esetén képtelenek lennénk a rendszer kevertetésére. Így a nagyobb hidrogén nyomás elérésére s ezzel az igazán nagy formiát-koncentrációk biztosítására ezt az alternatív hidrogénforrást alkalmazva nincs egyelőre lehetőség. Mindezzel együtt a kisebb HCO_2^- koncentrációk ellenére a PMHS alkalmasnak bizonyult a karbonátok redukálására azaz a H_2 gáz helyettesíthető a kalcium-karbonát katalitikus hidrogénezése során.

4.5.3. A nátrium-hipofoszfít redukáló hatásának tanulmányozása a kalcium-karbonát hidrogénezésében

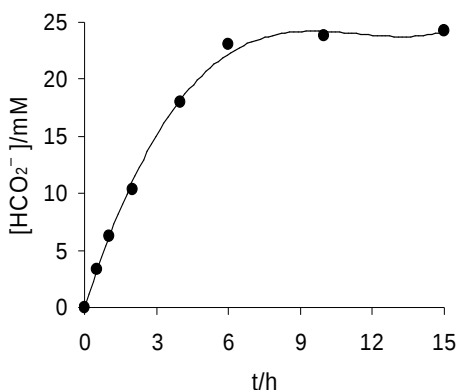
A Rh- és Ru-mtppms komplexek által katalizált CaCO_3 formiáttá való redukálásában, szokatlan megoldásnak tűnik a H_2 gáz kiváltása NaH_2PO_2 -ra, hiszen eddig nem volt példa a CO_2 átalakítására ezzel a redukálószerrel. Ugyanakkor kutatási eredményeink egyértelműen igazolták az eljárás létjogosultságát, hiszen a nátrium-hipofoszfít hatására HCO_2^- jelent meg a reakcióelegyben. A katalitikus folyamatok során az alkalmazott redukálószer mennyiségek mellett mintegy 1,5 bar nyomásnövekedést tapasztaltunk, ami akár H_2 fejlődésre is utalhat, hiszen korábban már megfigyelték ezt a jelenséget a NaH_2PO_2 elektrokatalitikus oxidációja során.^[112]



54. ábra. A képződött formiát koncentrációjának változása a hozzáadott nátrium-hipofoszfít mennyiségétől.

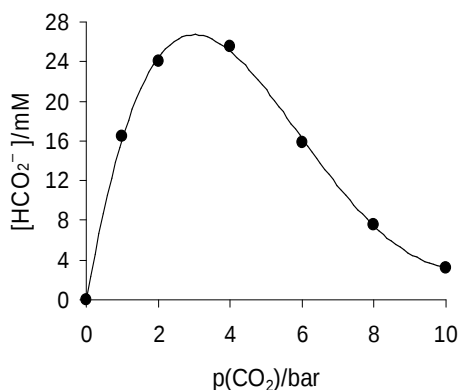
(Reakció körülmények:
 $10 \mu\text{mol} [\text{RhCl}(\text{mtppms})_3]$,
 $15 \mu\text{mol mtppms}$, 1 mmol CaCO_3 ,
 $10 \text{ ml H}_2\text{O}$, 2 bar CO_2 , 60°C , 6 h)

Az optimális nátrium-hipofoszfít mennyiség az eddig használt vizsgálati körülmények között a $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ komplex esetében 5 mmol-nak adódott, amelynél 23 mM formiát-koncentrációt kaptunk. Az ennél kisebb és nagyobb értékek esetén csökken a kalcium-karbonát konverziója, sőt 7,5 mmol esetében teljesen visszaszorul a redukció (54. ábra).



55. ábra. A NaH_2PO_2 jelenlétében végzett CaCO_3 hidrogénezés időfüggési görbéje.

(Reakció körülmények:
 $10 \mu\text{mol } [\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$,
 $15 \mu\text{mol mtppps}$, 1 mmol CaCO_3 ,
 $5 \text{ mmol NaH}_2\text{PO}_2$, $10 \text{ ml H}_2\text{O}$, 2 bar CO_2 ,
 60°C)



56. ábra. A NaH_2PO_2 jelenlétében végzett CaCO_3 hidrogénezés függése a CO_2 nyomástól.

(Reakció körülmények:
 $10 \mu\text{mol } [\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$,
 $15 \mu\text{mol mtppps}$, 1 mmol CaCO_3 ,
 $5 \text{ mmol NaH}_2\text{PO}_2$, $10 \text{ ml H}_2\text{O}$, 60°C , 15 h)

A PMHS-el ellentétben a redukció időfüggési görbéje nem mutat indukciós periódust, ami azt jelenti, hogy a reakció szinte azonnal megkezdődik (55. ábra). A maximálisan elért formiát-koncentráció 60°C -on közel 25 mM, amiből kiderül, hogy sokkal hatékonyabb redukálószer a nátrium-hipofoszfít, mint a PMHS. Ugyan a tiszta H_2 gázzal végzett kísérletekkel szemben ez is hátrányban van, azonban a formiát-koncentrációkat tekintve alig 20%-al marad el tőle. A PMHS redukáló hatásának vizsgálatához hasonlóan a CO_2 nyomásának növelésével itt is szerettünk volna még nagyobb formiát-koncentrációt elérni. Azonban előbbi próbálkozásokhoz hasonlóan ebben az esetben is csökkent a redukció mértéke. Az optimális CO_2 nyomást pedig 3 bar-ban állapítottuk meg (56. ábra).

A 22. táblázatban feltüntetett eredmények megegyeznek az előbbi rendszerekben tapasztalt hőmérséklet-hatásokkal. Ebben az esetben is természetesen számolni kell a formiát bomlásával, így nem meglepő hogy 40°C -on kapható a

legnagyobb 30,5 mM koncentráció érték 24 óra alatt, míg 70°C-on bár hat óra alatt, tehát sokkal rövidebb idő elteltével, de kisebb 17,7 mM-t kaptunk, vagyis kisebb mértékű karbonát átalakulást tapasztalhatunk.

22. táblázat. A vizes CaCO_3 szuszpenzió hidrogénezése NaH_2PO_2 mellett különböző hőmérsékleten.

(Reakció körülmények: 10 μmol $[\text{RhCl}(\text{mtppms})_3]$, 15 μmol mtppms , 1 mmol CaCO_3 , 2 bar CO_2 , 10 ml H_2O)

$n(\text{NaH}_2\text{PO}_2)/\text{mmol}$	$p(\text{CO}_2)/\text{bar}$	$p_{\text{növekedés}}/\text{bar}$	t/h	$T/^\circ\text{C}$	$[\text{HCO}_2^-]/\text{mM}$
5	2	2	6	70	17,7
5	2	2	6	60	23,0
5	2	2	6	50	18,3
5	2	2	15	50	28,2
5	2	2	6	40	16,5
5	2	2	24	40	30,5

A $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppms})_2\}_2]$ hatására a nátrium-hipofoszfít segítségével valamivel jobb hatásfokkal lehet redukálni a kalcium-karbonátot, mint a ródium(I)komplex alkalmazásával (23. táblázat). A hőmérséklet-hatások itt is a jól megszokott törvények szerint érvényesülnek. A kapott formiát-koncentráció értékek pedig a dihidrogénnel elért eredményekkel vetekednek.

23. táblázat. A vizes CaCO_3 szuszpenzió Ru(II)-mtppms komplex általi hidrogénezése NaH_2PO_2 alkalmazásával különböző hőmérsékleten.

(Reakció körülmények: 5 μmol $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppms})_2\}_2]$, 20 μmol mtppms , 1 mmol CaCO_3 , 10 ml H_2O)

$n(\text{NaH}_2\text{PO}_2)/\text{mmol}$	$p(\text{CO}_2)/\text{bar}$	$p_{\text{növekedés}}/\text{bar}$	t/h	$T/^\circ\text{C}$	$[\text{HCO}_2^-]/\text{mM}$
5	2	2	15	70	19,2
2,5	2	2	15	60	16,4
5	2	2	15	60	25,4
5	2	2	15	50	32,1
5	6	2	15	60	18,6
5	2	2	15	40	36,8

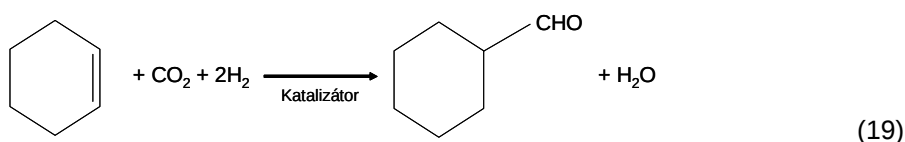
A Rh(I)- és Ru(II)-foszfin komplexek sikeresen alakítják át a kalcium-karbonátot formiáttá a hidrogént helyettesítő alternatív redukálószerrel, mint a PMHS és a nátrium-hipofoszfát. Katalitikus aktivitásukat tekintve bár elmaradnak a tiszta H₂ gázt tartalmazó rendszerektől, azonban figyelembe véve az utóbbi nagy költségeit, mindenképpen eredményesnek tekinthető ez a katalitikus eljárás.

4.6. A ciklohexén katalitikus hidrokarboxilezése a hangyasav aktív közreműködésével vizes kétfázisú rendszerekben

A drága H₂ gázon túlmenően a homogénkatalitikus hidrogénezések másik jelentős hiányossága az, hogy a katalizátorok a reakció végeztével nehezen választhatók el a végterméktől és ezáltal körülményes az újrahasznosításuk a következő ciklusban. S valóban, míg a heterogén rendszerekben ez a probléma nem áll fenn, hiszen akár az egyszerű szűréssel kinyert szilárd vegyületek könnyen alkalmazhatók a további katalitikus folyamatoknál, addig az előbbi esetben csak igen ritkán megoldott a komponensek hatékony szeparációja. Ez utóbbi biztosításának talán legelegánsabb megoldása a kétfázisú homogén katalízis. A katalizátor ekkor egy külön fázisban található, ami nem elegyedik a reakcióterméket tartalmazó oldószerrel. Ezzel nemcsak a végtermék választható el, hanem a katalizátor is több katalitikus ciklusban használható fel.

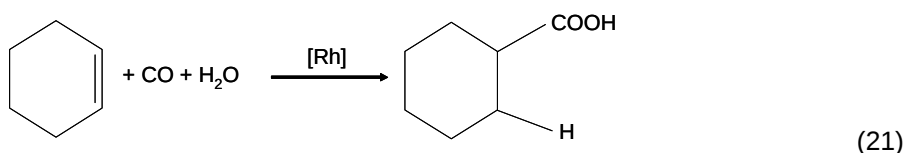
Esetünkben a vízben rosszul oldódó karbonátok hidrogénezésére a kétfázisú katalízis adaptációja csak akkor valósítható meg, ha az eredeti vizes oldat mellett szerves oldószert is tartalmaz a rendszer. Továbbá feltétlenül a CaCO₃ hidrogénezés reakciótermékeit kell valamilyen módon átjuttatni az organikus fázisba, mivel a Rh- és a Ru-mtppms katalizátorok vízben nagyon jól oldódnak. Ugyanakkor a formiátok és a tiszta hangyasav is inkább a vizes fázisban halmozódik fel, ezért az oldódáson alapuló szeparáció itt nem jöhet szóba. A kétfázisú katalízis megvalósítása érdekében tehát a kalcium-karbonát hidrogénezésekor képződő szabad hangyasav további reakcióba vitele jöhet számításba, aminek következtében az újonnan keletkezett termék már nem a vizes közegben, hanem egy szerves oldószerben gyűlne össze.

Az irodalmi eredményekből ismeretes, hogy a CO₂ molekula közvetlenül beépíthető a ciklohexénbe. Ezáltal Tominaga és Sasaki egyfázisú rendszerekben nagyon erélyes körülmények között 80%-nál nagyobb hozammal állított elő ciklohexán-aldehidet (57. ábra).^[113,114]



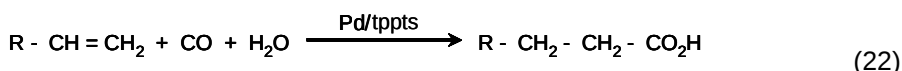
57. ábra. A CO₂ közvetlen beépülése a C=C kötést tartalmazó ciklohexénbe.^[113,114]

A hangyasav telítetlen szénhidrogénekre való addícióját szén-monoxidon keresztül Simonato és csoportja valósította meg Ir- és Rh-katalizátorokkal (58. ábra).^[115,116]



58. ábra. A hangyasav addíciója a ciklohexénre.^[115,116]

Ezek a kutatási adatok azt bizonyítják, hogy a HCOOH, de talán közvetlenül a szén-dioxid is beépíthető a szerves molekulák C=C kötésébe. Ezzel esélyünk lehet a saját rendszerünkben kapott termékből vízben nem oldódó vegyületet kapni. Az előbbi katalitikus folyamatok ugyanakkor mind egyfázisú homogén oldatban valósultak meg. Vizes kétfázisú rendszerekben az olefinek hidrokaboxilezését már Bertoux és munkatársainak sikerült végrehajtani. Itt azonban nem hangyasavat, hanem CO gázt alkalmaztak a megfelelő karbonsavak szintéziséhez (59. ábra).^[117]



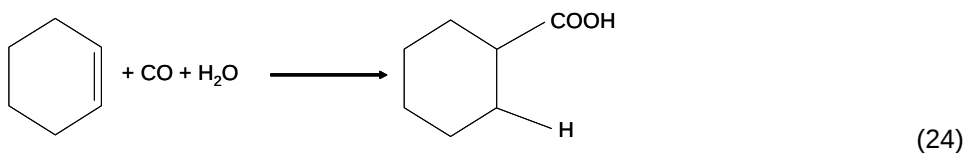
59. ábra. Ciklohexán-karbonsav előállítása hidrokaboxilezés útján.^[117]

A PdCl₂ prekursor tppts ligandumok hatására akár 100%-os konverziót eredményez. Ezek a kutatási eredmények bizonyítják, hogy a hangyasav beépíthető a szerves molekulákba, illetve az így kapható karbonsavak szintézise kétfázisú rendszerekben is kivitelezhető hidrokaboxilezés útján. A továbbiakban ezeknek a lehetőségeknek az ötvözését szeretnénk volna megvalósítani a mi rendszerünkben.

Ha figyelembe vesszük, hogy a kalcium-karbonát nagy nyomású hidrogénezésével akár 2 M-os formiátoldatot kapunk, akkor megfelelő mértékű savanyítással jelentős mennyiségű HCOOH állhat rendelkezésünkre. Szerves

fázisként ciklohexént vihetünk a rendszerbe, ami szubsztrátumként is szerepelhet, ha a hangyasavnak a telítetlen szénhidrogének C=C kötésére való addíciója sikeres. Ebben az esetben a termékként keletkező ciklohexán-karbonsav már elkülönül a katalizátort tartalmazó vizes résztől, így az további alkalmakkor is felhasználható, a reakciótermék pedig egyszerű elválasztással kinyerhető. Mindez azt jelentheti, hogy a CaCO_3 hidrogénezéséből kapott formiátoknak a szerves molekulába való beépítése lehetőséget ad arra, hogy a homogén katalitikus rendszer termékét kinyerjük és a katalizátor pedig rendelkezésre álljon egy újabb katalitikus ciklus számára.

A vizes kétfázisú katalízis megvalósítására irányuló kísérleteinket úgy terveztük meg, hogy a kiindulási rendszerünk megfeleljen a CaCO_3 nagy nyomású hidrogénezéséből kapható végső eleggyel, azzal a különbséggel, hogy nem formiátot, hanem eleve hangyasavat adunk az oldathoz. Mindezt abból a megfontolásból tettük, hogy a közeg sósavval való savanyítása, ami az irodalmi adatok szerint feltehetően kedvez a ciklohexán-karbonsav képződésének, úgy is felszabadítja a HCOOH savat a formiátból. Természetesen ciklohexént is adtunk a rendszerhez inert körülmények között, gondosan ügyelve a katalizátor oxigénre való érzékenységre. A kísérleteket acélreaktorban 1 bar Ar nyomás alatt végeztük.



60. ábra. A hangyasav $[\text{RhCl}(\text{mtpmps})_3]$ - és $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtpmps})_2\}_2]$ -katalizált addíciójának lehetséges módja a ciklohexénre.

A vizsgálatok azt mutatják, hogy mind a Rh-, mind a Ru-mtpmps katalizátor elősegíti a hangyasav beépülését a ciklohexénbe. Gázkromatográfiás mérések támasztják alá, hogy a kétfázisú katalízis alkalmával a vizes rendszertől jól elkülönülő szerves oldószer ciklohexán-karbonsavat tartalmaz. A katalitikus folyamatok alkalmával ugyanakkor jelentős nyomásnövekedés tapasztalható, ami elérheti akár a 40 bar értéket is. Korábbi vizsgálatainkkal kimutattuk, hogy enyhe reakció körülményeknél a formiát bomlásából CO_2 és H_2 képződik, ugyanakkor irodalmi adatokra támaszkodva feltételezhetjük, hogy 200°C -on a hangyasav egy része ilyen savas közegben CO gázt eredményezve bomlik el, ami nagy

valószínűséggel esetünkben is a vízzel egyetemben épül be a ciklohexén molekulába (60. ábra). A dihidrogén jelenlétére a kísérletek során képződő ciklohexán utal, a szén-monoxid fontosságát pedig jelzi, hogy HCOOH hiányában hasonló reakció körülményeknél CO₂ és H₂ hatására ciklohexénből nem keletkezik ciklohexán-karbonsav.

A szerves fázis könnyebb szeparálhatósága érdekében kezdetben toluolt is adtunk a rendszerhez, azonban a későbbiekben ennek elhagyása bizonyította, hogy nagyobb mértékű hangyasav beépülés érhető el annak hiányában. Míg toluol jelenlétében maximum 5,5%-os konverzió tapasztalható, addig nélküle azonos reakció körülményeknél akár 23,0%-ra nő a ciklohexén átalakulása a [RhCl(mtpmps)₃]-al (24. táblázat). A Ru-katalizátor esetében a legnagyobb konverzió 11,5%-nak felel meg, ami fele a Rh(I)komplexszel elért értéknek. Ugyanakkor figyelemreméltó, hogy NaI feltétlenül szükséges a hidrokaboxilezés lejátszódásához, viszont a KCl már nem olyan hatékony. Míg 1 mmol nátrium-jodid 23%-os átalakulást eredményez, addig az ugyanilyen mennyiségű kálium-klorid mindössze 1%-ot biztosít. Ezen sók hiányában a ciklohexán-karbonsav még nyomokban sem termelődik. Eszerint e szervesetlen sóknak a katalízisben előkelő szerep jut. Mivel hiányukban nyomásnövekedés ugyanúgy tapasztalható a kísérletek alkalmával, ezért úgy gondoljuk, hogy a beépülés során fejtik ki hatásukat, esetleg egy katalitikus köztitermék kiépítésénél.

24. táblázat. A hangyasav katalitikus addíciója ciklohexénre.

Katalizátor	n _{katalizátor} /mmol	V _{toluol} /ml	n _{NaI} /mmol	n _{KCl} /mmol	p _{növekedés} /bar	t/h	T/°C	Konverzió/%
Rh	0,05	2	1	–	5	6	200	1,5
Rh	0,05	2	1	–	5	15	200	4,0
Rh	2	2	4	–	5	24	200	5,5
Rh	1	2	2	–	5	3	170	1,8
Rh	0,05	–	1	–	25	24	200	23,0
Rh	0,05	–	–	–	20	5	200	0
Rh	0,05	–	–	1	15	15	200	1,0
Ru	1	–	2	–	42	2	200	11,5

Bár a hangyasav beépülése nem eredményez nagy konverziókat, azonban megteremti annak a lehetőségét, hogy a kalcium-karbonát hidrogénezésével kapott reakcióterméket annak tovább reagáltatásával hasznosítsuk, a katalitikusan aktív anyagot pedig visszaforgassuk, amivel lehetőség nyílik annak esetleges további alkalmazása.

4.7. A karbonátok hidrogénezésének lehetséges reakcióútjai

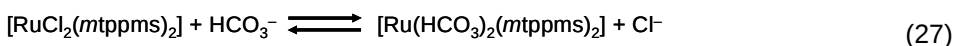
A $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ komplex sikeres alkalmazása a CaCO_3 katalitikus redukciójában tulajdonképpen annak köszönhető, hogy a kalcium-karbonát nem közvetlenül szilárd alakban redukálódik, hanem belőle a CO_2 hatására kialakuló hidrogén-karbonát-ionok jelentik a folyamat valódi szubsztrátumát. A $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ esetében tisztázott, hogy a NaHCO_3 hidrogénezésében bikarbonáto-származékok képződésén át halad a katalízis a végső reakciótermék kialakulásáig.^[62] Figyelembe véve azt, hogy a Rh-katalizátor meglehetősen hasonlít a Ru(II)-mtppps komplexre, mind összetételben, mind a karbonátok hidrogénezésében kifejtett katalitikus tulajdonságait tekintve, így feltételezhetjük, hogy a hidrogénezés mechanizmusában is sok közös vonással rendelkeznek.

Moss és munkatársai közlése szerint a katalitikus hidrogénezés végbemehet egyrészt a H_2 oxidatív addícióját követően a szubsztrátum beépülésén keresztül, amiből redukzív módon válik ki a reakciótermék, valamint fordított sorrendben is, mégpedig a szubsztrátum előzetes addíciójával, majd a hidrogén azt követő beépülésével (17. ábra).^[10] A két út egy hidrido intermedierben keresztezi egymást, amiben mind a szubsztrátum, mind a hidrogén kötött állapotban van. Ezt követően az előbbi közttermékből a termék kilépésével a ciklus kiindulási vegyülete kapható vissza. A Rh hidrido-komplexeinek létezését és kialakulási lehetőségét már korábban leírták (61. ábra).^[27]



61. ábra. A Rh(I)-hidrido komplexek képződésének reakció egyenletei.^[27]

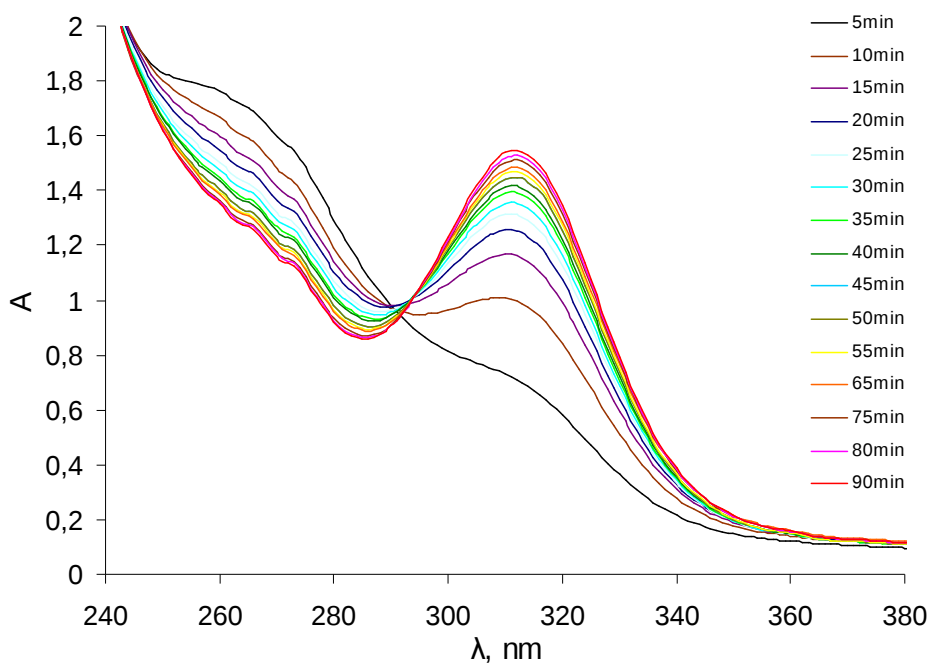
Ugyanakkor a Ru-mtppps komplex esetében feltételezik egy bikarbonáto-származék létezését is. Ezekre támaszkodva megpróbáljuk felkutatni a $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ és a HCO_3^- kölcsönhatásának jeleit, amiből kísérletet teszünk javaslatot tenni a katalízis mechanizmusára (62. ábra).



62. ábra. A Ru(II)-bikarbonáto komplex kialakulásának reakció egyenlete.^[102]

4.7.1. UV-VIS spektrofotometriás mérések

Vizes oldatban a Rh-katalizátor a hidrogénezés során kölcsönhatásba lép azokkal az anyagokkal, amelyek a redukcióban részt vesznek, így a molekuláris hidrogénnel is, ahogy azt korábban leírták. Ennek következtében kétféle hidridokomplex is kialakulhat. Míg savas közegben a $[\text{H}_2\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$, addig lúgos oldatban a $[\text{RhH}(\text{mtppps})_3]$ származék képződését bizonyították.^[27] Másrészt rendszerünkben számolni kell a ródium(I)komplex hidrogén-karbonát-ionokkal való kölcsönhatásával annál is inkább, mert a $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}]$ hidrogénezési aktivitásában jelentős szerepe van az így létrejövő $[\text{Ru}(\text{HCO}_3)_2(\text{mtppps})_2]$ komplexnek.^[62]



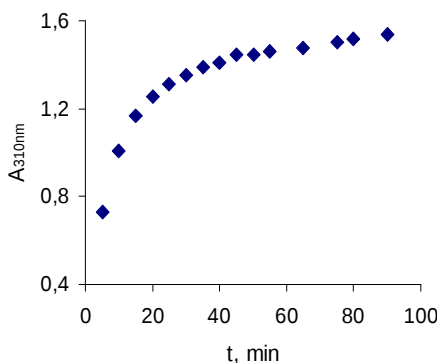
63. ábra. A $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ oldatának abszorbanciaváltozása az idővel a NaHCO_3 hatására.

(Reakció körülmények: 1 mM $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$, 1,5 mM mtppps, 20 mM NaHCO_3 , 10 ml H_2O , 25°C)

A fentiekből kifolyólag a $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ és a NaHCO_3 elegyének spektrális viselkedésére voltunk kíváncsiak. Mivel a katalizátor oldatának UV-VIS spektruma időben nem változik, így ha a hidrogén-karbonát-oldat hozzáadása a ródium(I)komplexhez bármilyen abszorbancia változáshoz vezet, az kémiai jellegű átalakuláshoz rendelhető, ami a HCO_3^- koordinációját jelentheti. A $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ 20 μmol és a mtppps 30 μmol mennyiségeit 5 ml vízben oldottuk fel, amihez 5 ml 40 mM NaHCO_3 oldatát adtuk. Ezzel olyan koncentrációkban voltak jelen a komponensek, mint az eredeti hidrogénezési kísérletek alkalmával. Ezt követően intenzíven kevertettük az elegyet inert atmoszféra alatt, miközben megfelelő időközönként mintát vettünk, amelynek felvettük az UV-VIS spektrumát. A 63. ábrán jól kitűnik hogy a 255-280 nm hullámhossz tartományban abszorbancia csökkenés tapasztalható, amivel párhuzamosan 310 nm-en egy új elnyelési sáv jött létre. Feltételezhetően az előbbi az eredeti komplex átalakulását jelzi, míg az utóbbi egy új vegyület megjelenését bizonyítja. Mivel rendszerünkben ezen vegyületeken kívül más anyag nincs, így valószínűleg a $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ kloridjainak kicserélődését figyelhettük meg HCO_3^- -ra (64. ábra). A kialakuló bikarbonáto-komplex pedig a katalitikus ciklusban is részt vehet.

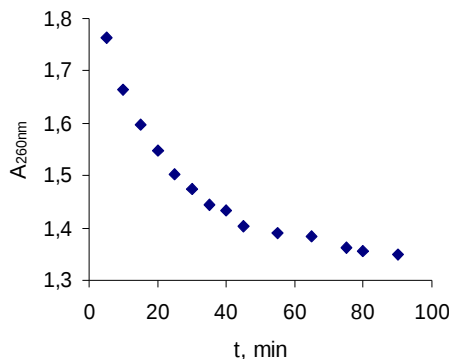


64. ábra. A $[\text{Rh}(\text{HCO}_3)(\text{mtppps})_3]$ kialakulásának lehetséges módja.



65. ábra. Az abszorbancia változása 310 nm-en.

(Reakció körülmények:
1 mM $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$, 1,5 mM mtppps ,
20 mM NaHCO_3 , 10 ml H_2O , 25°C)

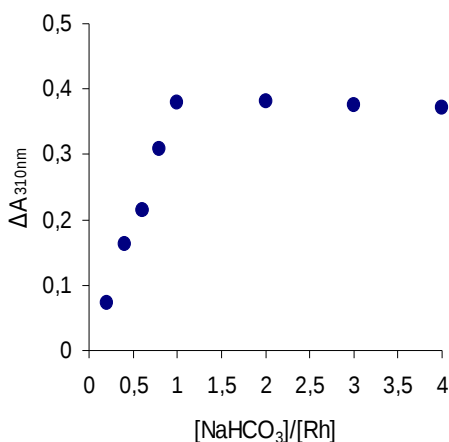


66. ábra. Abszorbanciaváltozás 260 nm hullámhosszon.

(Reakció körülmények:
1 mM $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$, 1,5 mM mtppps ,
20 mM NaHCO_3 , 10 ml H_2O , 25°C)

Ha a 310 nm-en tapasztalt abszorbancia változásokat időben vizsgáljuk, észrevehető, hogy kezdetben eléggé intenzíven nőnek azok értékei, majd 20 perc elteltével fokozatosan alábbhagy ez a tendencia és 50 percnél már alig módosul (65. ábra). A 260 nm hullámhosszon ugyanilyen fokú, csak ellentétes irányú abszorbancia változás figyelhető meg az időben. Ezek az értékek itt csökkennek, ráadásul hasonló mértékben, amilyenben az előbbi esetben a növekedés volt tapasztalható (66. ábra).

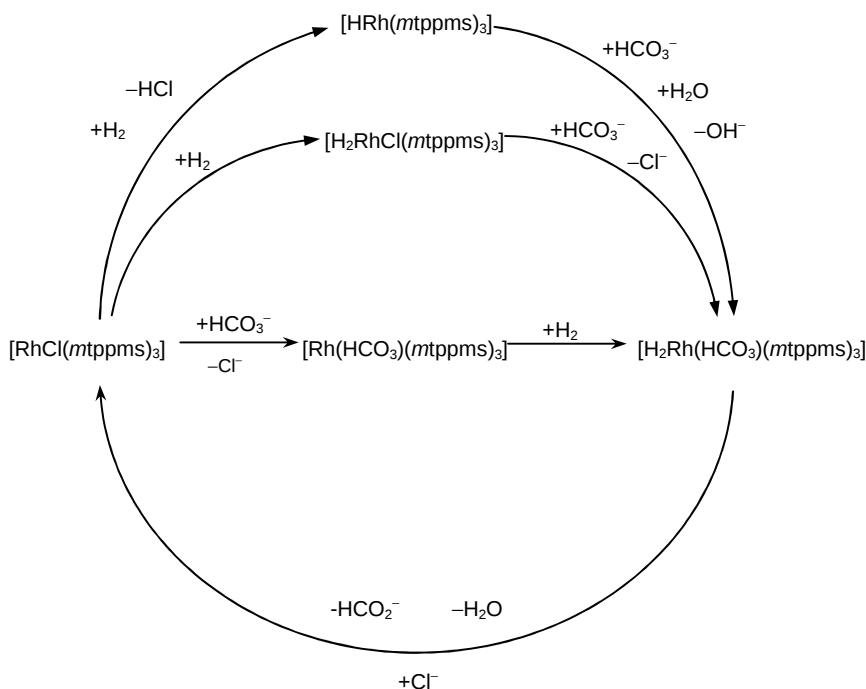
A továbbiakban arra voltunk kíváncsiak, milyen HCO_3^-/Rh aránynál tapasztalható még abszorbancia növekedés 310 nm hullámhosszon. Ehhez az 1 mM $[\text{RhCl}(\text{mtppms})_3]$ oldathoz megfelelő NaHCO_3 mennyiséget adtunk és 2 óra elteltével vettük fel az UV-VIS spektrumokat, amikor már teljes bizonyossággal lezajlott az átalakulás. Amint a molaránygörbék töréspontjából leolvasható, 1:1 koncentráció-arányon túl nem történik abszorbancia változás. Az állandósult értékekből következtethetünk, hogy ennél nagyobb hidrogén-karbonát-ion arányoknál már nem épül be több HCO_3^- a kiindulási komplexbe. Következésképpen egy ródiumatomra egy HCO_3^- rész jut a kialakult termékben, ami a $[\text{Rh}(\text{HCO}_3)(\text{mtppms})_3]$ képletnek felelhet meg (67. ábra). Ez tulajdonképpen összhangban áll a Ru-komplexnél tapasztaltakkal, amelynél a kloridok hidrogén-karbonát-ionokra cserélődtek ki. Ugyanakkor a fenti adatokból meg lehet határozni a ródium-bikarbonáto-komplex spektrális adatait is: $[\text{Rh}(\text{HCO}_3)(\text{mtppms})_3]$ $\lambda_{\text{max}}=310$ nm, $\epsilon=7,7 \cdot 10^3$ dm³mol⁻¹cm⁻¹.



67. ábra. Az abszorbancia változása a katalizátor és a NaHCO_3 arányával 310 nm hullámhosszon.
(Reakció körülmények: 1 mM $[\text{RhCl}(\text{mtppms})_3]$, 1,5 mM mtppps, 10 ml H_2O , 25°C)

4.7.2. A karbonátok homogénkatalitikus hidrogénezésére ajánlott mechanizmus

A vízben rosszul oldódó karbonátok redukciója során minden bizonnyal a hidrogén-karbonát-ionok megjelenése segíti elő a reakciótermék képződését, mivel azok CO_2 hiányában egyáltalán nem adnak formiátot. Így a HCO_3^- feltétlenül kapcsolatba kell, hogy kerüljön a katalitikusan aktív komplexszel, természetesen a hidrogénnel, mint redukálószerrel egyetemben. S valóban a $[\text{RhCl}(\text{mtpms})_3]$ reakcióba lép a H_2 -el, mégpedig savas közegben $[\text{H}_2\text{RhCl}(\text{mtpms})_3]$, erősen lúgos oldatokban pedig $[\text{RhH}(\text{mtpms})_3]$ származékot ad, s e két komplex 8,2 pH értéknél van 1:1 arányban.^[27] A ródium(I)komplexnek a hidrogén-karbonátokkal való kölcsönhatását eddig még nem írták le, így az UV-VIS spektrofotometriás vizsgálatainkra támaszkodva feltételezzük a $[\text{Rh}(\text{HCO}_3)(\text{mtpms})_3]$ képződését.



68. ábra. A hidrogén-karbonátok $[\text{RhCl}(\text{mtpms})_3]$ általi hidrogénezésének lehetséges útjai.

Moss és munkatársainak a CO_2 beépülésére ajánlott mechanizmusát alkalmazva feltételezhetjük,^[10] hogy a formiát képződése két külön, akár párhuzamos úton valósulhat meg (68. ábra). Az első a hidrido-komplexeken át vezet, amelyek a $[\text{RhCl}(\text{mtpms})_3]$ és a hidrogén kölcsönhatásából képződnek.

Ezek közül a $[\text{H}_2\text{RhCl}(\text{mtpms})_3]$ -ra savas oldatban a HCO_3^- közvetlenül addíciónálódik, míg ehhez a $\text{RhH}(\text{mtpms})_3$ esetében valószínűleg H_2 is társul, tekintettel arra, hogy ez a lehetőség lúgos közegben valósul meg, így ennek a folyamatnak kedvez a H^+ felszabadulása. Mivel a vízben rosszul oldódó alkálifém-karbonátok hidrogénezésekor az oldatok kémhatása 6-8 tartományba esett, így mindkét hidridokomplex szerepét figyelembe kel venni. Másrésről, ha azt feltételezzük, hogy elég idő jut a hidrogénezések alkalmával a $[\text{Rh}(\text{HCO}_3)(\text{mtpms})_3]$ komplex kialakulására is, úgy a hidrogén oxidatív addíciója csak ezután következhet be. A fent ábrázolt három különböző reakcióút lehetősége fennáll, annál is inkább, mivel mindegyikük egy-egy szereplőjét, köztitermékét azonosították. Azonban ez utóbbi nem feltétele, hogy azok mindegyike megvalósul, mindenesetre feltételezésünk szerint egy közös intermedierben futhatnak össze. Ez a $[\text{H}_2\text{Rh}(\text{HCO}_3)(\text{mtpms})_3]$ lehet, amelyben a hidrogénezés mindkét szubsztrátuma már kötött állapotban van. Ez utóbbiból, ahol a ródium átmenetileg 3 oxidációs állapotban van, a formiát reduktív eliminációval válik ki, miközben a kiindulási $\text{Rh}(\text{I})$ -származékot kapjuk vissza. A redukció utolsó fázisában víz is keletkezik, ami termodinamikailag is kedvezővé teszi ezt a lépést.

5. ÖSSZEFOGLALÁS

Ebben a munkában a vízben rosszul oldódó karbonátok homogénkatalitikus hidrogénezését tanulmányoztuk $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ és $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ komplexekkel. A képződő formiátsók szintetikus és energiatárolási szempontokból értékes anyagok. A redukció környezetbarát, vizes közegben játszódik le, miközben a CaCO_3 , a bázisos MgCO_3 , a dolomit a szén-dioxiddal egyetemben a természetben való nagy mértékű előfordulásukból kifolyólag jelentős mennyiségben állnak rendelkezésre vagy éppen ipari forrásokból könnyen hozzáférhetőek. A homogénkatalitikus folyamatok vizsgálatával az alábbi új tudományos eredményeket kaptuk.

A kalcium-karbonát hidrogéneződésének mértékét alapvetően megszabják a reakció körülményei, illetve a redukcióban részt vevő anyagok mennyiségei. Megállapítottuk, hogy 10 bar teljes gáznyomás alatt a $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ -al végzett katalízis során a katalizátor és a kalcium-karbonát mennyiségeinek, valamint a H_2 és a CO_2 gázok nyomásainak növelésével az oldatok formiát-koncentráció-görbéi telítési jelleget vesznek fel. Ugyanakkor a katalizátor és a foszfin mennyiségei, illetve a gázok parciális nyomásai közötti arányok függvényében a konverzió maximumértéket mutat.

A $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ tartalmú katalitikus rendszerben a kalcium-karbonát hidrogénezésére a hőmérséklet kettős hatással van. Egyrészt a 20-70°C tartományban a kezdeti reakciósebesség exponenciálisan nő, a teljes folyamat aktiválási energiája 36 kJ/mol. Ugyanakkor 15 óra alatt a hőmérséklet reakció gyorsító hatása ellenére 50°C-on a formiát koncentrációja, bár hosszabb idő elteltével, de nagyobb végső értéken állandósul, a 60°C vagy a 70°C-on tapasztaltakkal szemben. Mindez a hidrogénezés reverzibilis természetének tulajdonítható. A ródiium(I)komplex ugyanis elősegíti a reakciótermék formiát katalitikus bomlását, ami a hidrogénezési körülmények között elérheti a 40%-ot. A katalitikus redukció végső formiát-koncentrációját tehát a CaCO_3 hidrogénezési és a $\text{Ca}(\text{HCO}_2)_2$ bomlási folyamatai határozzák meg.

10 μmol $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ hatására 1 mmol CaCO_3 -ból az optimális 4,5:1 mtppps/Rh és 1:4 CO_2/H_2 arányok mellett 20°C-on maximálisan 107 mM koncentrációjú formiátoldat képződik 10 bar teljes gáznyomás alatt, ami a

kalcium-karbonát 53,5%-os konverziójának felel meg. A hidrogénezés kezdeti sebessége 2 h^{-1} .

A kalcium-karbonát $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ -katalizált hidrogénezésére az alkoholokkal ellentétben a vízben oldódó aminok pozitív hatással vannak. A dimetil-amin háromszorosára, a trietil-amin és a DBU akár 5,7-szeresére növeli a formiát képződésének sebességét. A bázikus anyagok bár döntően a reakcióoldat lúgosításával gyorsítják a hidrogénezést, mégis azok természete is megszabja a katalitikus folyamat végkimenetelét.

Sikerült a $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ komplex alkalmazásával a kiindulási CaCO_3 teljes mennyiségének redukálását elérni úgy, hogy a gáztér nyomását 10 bar-ról 50 bar-ra emeltük 1:4 CO_2/H_2 arány mellett. A nyomásértékek e feletti növelése további formiátképződést vont maga után, amit a reakciótermékként képződő $\text{Ca}(\text{HCO}_2)_2$ hatására a szabad szén-dioxid hidrogénezéséből származó hangyasav ad. A formiátok sebességnövelő hatásának köszönhetően 100 bar teljes nyomáson elérhető a 305 mM HCO_2^- koncentráció, ami az 1 mmol CaCO_3 152,5%-os látszólagos konverziójának felel meg. 100 bar nyomás alatt, 5 mmol kalcium-karbonáttal 2 M-os formiátoldatot kaptunk.

A kalcium-karbonáthoz hasonlóan a $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ komplexszel sikeresen megvalósítottuk a bázisos MgCO_3 és a dolomit hidrogénezését. Míg a $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ szinte ugyanolyan mértékben redukálódik 10 bar-on, mint a CaCO_3 , addig a bázisos magnézium-karbonáttal az előzőekhez képest akár ötször nagyobb formiát-koncentráció és a karbonát közel 85%-os konverziója kapható. Ez utóbbi a karbonátok vízben való oldhatóságával hozható összefüggésbe. A kis ionszorzatúak esetében alig tapasztalható hidrogéneződés, ellenkező esetben viszont meglehetősen nagy formiát-koncentrációk érhetők el 10 bar teljes gáznyomáson. Azonban 100 bar-on ez a különbség nem tapasztalható, hiszen mind a CaCO_3 , mind a bázisos MgCO_3 hasonló mértékben hidrogéneződik. Ebből következik, hogy elég nagy nyomáson a szabad hangyasav képződése, a kalcium-karbonáthoz hasonlóan, a többi karbonát esetében is a reakciótermék sebességnövelő hatásával indokolható.

A $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ komplexhez hasonlóan a $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ is hatékonyan redukálja a CaCO_3 -ot, a bázisos MgCO_3 -ot és a dolomitot. Bár az előbbi katalizátorhoz hasonlóan a hidrogénezések eddig vizsgált összes pontjánál ugyanazok a tendenciák figyelhetők meg, a ruténium(II)komplex mégis minimálisan nagyobb aktivitást mutat, mint a ródium-katalizátor. Ez a tulajdonság,

mint a formiátok bomlási vizsgálataiból kiderült nem a redukció ellentétes folyamatának kisebb mértékű gyorsításából ered.

A $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ és a $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ komplexek alkalmazásával a vízben rosszul oldódó karbonátok hidrogénezése során olyan katalitikus rendszerek alakíthatók ki, amelyekkel akár 2000 TON és 500 h^{-1} óránkénti katalitikus ciklusszámok is elérhetők. Ezzel hatékonyságuk tekintetében a kapott hidrogénezések összemérhetők a más vizes és szerves oldószerben kivitelezett hasonló folyamatokkal.

A H_2 gáz mellett olyan alternatív hidrogénforrásokkal, mint a polimetil-hidrosziloxán és a nátrium-hiposzfít sikerült megvalósítani a CaCO_3 redukcióját. A PMHS nem közvetlenül adja át hidrogénatomjait a HCO_3^- -ra, hanem az átmenetifém-katalizátorok hatására H_2 fejlődik belőle és a HCO_2^- képződés a dihidrogénnel végzett redukcióhoz hasonlóan történik. A hidrogén megjelenése előtt a reakcióoldat nem tartalmaz formiátot. Így nem meglepő, hogy a PMHS-el végzett katalitikus folyamatban egy indukciós periódus van. Ez nem tapasztalható a NaH_2PO_2 esetében, ahol a formiátképződés azonnal megindul. A két redukálószerrel nem sokkal kisebb koncentrációkat értünk el, mint H_2 hatására 10 bar teljes gáznyomáson. Ugyanakkor az újonnan kifejlesztett rendszerünk az általunk használt kísérleti technikákkal nem képes utolérni azt a nagy konverziót, amit a dihidrogén segítségével nagy nyomáson biztosítani tudunk.

A karbonátok hidrogénezéséből kapható nagy formiát-koncentrációkból kiindulva, savas kémhatású vizes kétfázisú rendszerekben megvalósítottuk a keletkező hangyasav katalitikus addícióját a $\text{C}=\text{C}$ kötést tartalmazó ciklohexénre. A képződő ciklohexán-karbonsav mennyisége a $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ esetében 11,5%, a $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ alkalmazásakor akár 23% konverciónak felel meg. Ezzel az eljárással elértük a karbonátok hidrogénezését követően a vizes fázisban maradt katalizátorok visszaforgatásának lehetőségét akár a hidrogénezési, akár a hidrokaboxilezési folyamatok alkalmával és a formiátok további felhasználását is megoldottuk karbonsav formájában.

A $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ és a NaHCO_3 elegy UV-VIS spektrofotometriás vizsgálatának eredményeivel a karbonátok hidrogénezésének mechanizmusára tettünk javaslatot. Az UV-VIS spektrumban 310 nm hullámhosszon abszorbanancia növekedést, 260 nm-en ezzel ellentétes hatást figyeltünk meg. Míg az előbbi a $[\text{Rh}(\text{HCO}_3)(\text{mtppps})_3]$ köztitermék kialakulásához rendelhető, addig az utóbbi a kiindulási $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ eltűnését jelentheti. A bikarbonáto-komplex képletére

a mólarány görbe adataiból következtetünk, amely értelmében egységnyi ródiumatomra egyszeres hidrogén-karbonát-ion jut. A kiindulási komplex kloridjának HCO_3^- -ra való szubsztitúciója valószínűsíthető, hogy a katalitikus ciklus egyik állomása.

A $[\text{Rh}(\text{HCO}_3)(\text{mtppms})_3]$ összetételének felderítésére irányuló vizsgálatainkkal igazolni szeretnénk volna, hogy a $[\text{H}_2\text{Rh}(\text{HCO}_3)(\text{mtppms})_3]$ intermedier kialakulása nemcsak a HCO_3^- és a $\text{H}_2\text{RhCl}(\text{mtppms})_3$ vagy a $[\text{RhH}(\text{mtppms})_3]$ kölcsönhatásából alakulhat ki, hanem fordított sorrendben is, amikor a $[\text{RhCl}(\text{mtppms})_3]$ komplexből a megfelelő bikarbonáto-származék keletkezik, miután az tovább reagál a dihidrogénnel, biztosítva a $[\text{H}_2\text{Rh}(\text{HCO}_3)(\text{mtppms})_3]$ képződését. Ez utóbbiból redukcióval eliminálódik a formiát, miközben víz is keletkezik. A katalitikus hidrogénezési ciklus során tehát három különböző módon addíciónálódhatnak a szubsztrátumok, miközben a termék már valószínűleg egy módon szabadul fel.

6. SUMMARY

The catalytic hydrogenation of alkaline earth metal carbonates in aqueous solution is a special way among carbon dioxide reduction procedures to obtain formates that are important for synthesis and may be useful in the energy storage. Usually CO_2 or water soluble carbonic acid salts are used in these type of processes, which always give homogeneous systems. In the case of the hydrogenation of CaCO_3 and analogous compounds the initial catalytic systems contain a solid phase in addition to the solution. However, on the action of carbon dioxide the poorly soluble carbonates dissolve and go into the liquid phase giving HCO_3^- that are readily reduced by means of transition metal phosphine complexes, rhodium and ruthenium compounds being the most active catalysts. The lack of a thorough investigation of this type of catalytic system motivated us to study the hydrogenation of poorly soluble carbonates in water mainly by $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ and in a lesser extent by $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ complexes.

First we studied the influence of hydrogenation parameters of the Rh catalyst containing system on the final formate concentration of the solution at 10 bar gas pressure. This also enabled us to optimize the reaction conditions under which the highest TON can be achieved. According to the results of this study the curves of the formate dependence from the mass of the calcium carbonate and catalyst as well as from the total pressure of H_2 and CO_2 showed a saturation character, so the amount of these components apart from the initial hydrogenation rate increase did not influence the reduction after a certain value. However, the optimum of metal to phosphine ratio was $\text{mtppps}_{\text{total}}/\text{Rh}=4.5:1$, while the $\text{CO}_2/\text{H}_2=1:4$. At the same time the initial rate of the CaCO_3 hydrogenation increased exponentially with increasing temperature and the Arrhenius plot of the data led to the apparent activation energy of $36 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Furthermore the effect of the temperature on the kinetics of the reaction was twofold. In the first place the initial rate of the hydrogenation increased with temperature in the $50\text{-}70^\circ\text{C}$ range, but the obtainable highest formate concentration was less. It meant that at 50°C the reverse process of the hydrogenation, namely the decomposition of HCO_2^- was slower than at higher temperatures which allowed to obtain higher TON at 50°C .

Under 10 bar total gas pressure we could not convert the entire amount of the CaCO_3 even under optimal reaction conditions. Using various amines also failed to obtain the maximum formate level, although due to these alkaline compounds the reaction rate increased by three times. The positive effect of nitrogenous bases can be explained mainly with the increase of pH, which accelerated the formation of HCO_3^- and this increased the formate production. At the same time to a lesser extent the character of amines also played an important role probably through the formation of catalytically active amine complexes. However, we should consider the hydrogenation of hydrogencarbonate ions that were obtained solely from CO_2 due to the increased pH level caused by amines.

The complete hydrogenation of the total amount of initial CaCO_3 could be performed only at high pressure. While we could achieve 20% conversion under 10 bar and 50°C the 100% value could be obtained only under 50 bar. On the other hand the further increase of the gas pressure did not mean that the formate production stopped. Under 100 bar we can obtain up to 150% conversion which means that above 200 mM concentration HCO_2^- is produced by the reduction of free CO_2 because the solid carbonate was already hydrogenated completely. It is well known from the literature that carbon dioxide gives formic acid in high yields only on the action of bases. Therefore we investigated the effect of the reaction product calcium formate on the rate of the CO_2 reduction. The formate concentrations of the hydrogenation systems that contained CaCO_3 and equal to this amount of formate under 20 bar CO_2 and 80 bar H_2 gave the same TON at the end of the catalytic procedure. It meant that free formic acid is produced after the reduction of total CaCO_3 which was formed due to the action of formate salts. Furthermore at high gas pressure in hydrogenation systems containing enough CaCO_3 as high as 2 M formate concentration could be achieved, however, with low reaction rate.

In addition to calcium carbonate other abundant carbonates such as dolomite and MgCO_3 can be successfully hydrogenated by $[\text{RhCl}(\text{mtppms})_3]$ and $[\text{RuCl}_2(\text{mtppms})_2]$ as well. The $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ gave the same results as the calcium carbonate, while the $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ can be hydrogenated up to 85% at 10 bar pressure. The obtained formate concentrations equal with the results achieved in the reduction of NaHCO_3 solution under identical conditions. This latter phenomena we explained with the better solubility of magnesium carbonate

in water. This consideration was supported by the investigation of the hydrogenation of carbonates of various solubility. We found that the larger the carbonate's solubility, the higher formate concentration can be obtained during hydrogenation processes. Among the observed carbonates MgCO_3 has the highest solubility, therefore it can be hydrogenated to the highest extent. On the other hand all of this was valid only to systems under pressure up to 10 bar. At much higher pressure there were no differences between the obtained formate concentrations because of the high CO_2 concentration in the solution that is enabled to convert completely the carbonates to their hydrogencarbonate salts.

Similar to $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ complex $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ could also successfully hydrogenate carbonate suspensions even to a little bit higher extent. The tendencies of the reductions with ruthenium catalyst were the same that observed in the case of rhodium catalyst. The higher activity of the $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ is not trivial because in hydrogenation processes the Rh catalysts are usually more active. Taken into account that $[\text{RhCl}(\text{pta})_3]$ reduced carbonates better than $[\text{RuCl}_2(\text{pta})_4]$ complex, it can be concluded that the *mtppps* ligand made the ruthenium catalyst more active.

The high price of hydrogen gas and the low efficiency of recirculation of catalysts are the main disadvantages of homogeneous catalysis. We tried these problems using alternative hydrogen sources like poly(methylhydrosiloxane) and sodium hypophosphite, and at the same time we achieved to build formic acid into C=C bond of cyclohexene yielding cyclohexanecarboxylic acid. The new organic compound was separable from the aqueous phase which contained the active catalyst. Up to 23% conversions can be obtained with this method.

It was found that PMHS could not directly transfer hydrogens to carbonates; only after dihydrogen evaluation. No formate production occurs in the absence of such H_2 production. Due to the alternative reducing agents formate concentrations can be obtained not much lower than in case of H_2 under 10 bar. On the other hand we could not achieve so high TON values that are easily obtainable under 100 bar hydrogen pressure. Despite of this, newly obtained catalytic systems enabled to exclude hydrogen gas and obtain the reduction products by an alternative route.

In this work we proposed a mechanism for the hydrogenation of poorly water-soluble carbonates. During this type of reduction processes the catalyst should react with substrate molecules, and give intermediate complexes which contain the initial compounds in bound form. We considered that this could be achieved in

three different ways in our catalytic system. From earlier works it is known that $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ can interact with H_2 to give the $[\text{H}_2\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ and $[\text{RhH}(\text{mtppps})_3]$ hydrido-complexes. These further react with HCO_3^- that are obtained during dissolution of CaCO_3 in reaction with CO_2 and H_2O . Finally we can obtain the $[\text{H}_2\text{Rh}(\text{HCO}_3)(\text{mtppps})_3]$ intermediate in which both hydrogencarbonate and dihydrogen are bound. The latter complex can also be obtained in the opposite way. Firstly $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ reacts with HCO_3^- giving $[\text{Rh}(\text{HCO}_3)(\text{mtppps})_3]$ which then interacts with H_2 . Finally formate can be reductively eliminated from $[\text{H}_2\text{Rh}(\text{HCO}_3)(\text{mtppps})_3]$. The latter way of reduction can be supported by investigation of the hydrogencarbonato complex $[\text{Rh}(\text{HCO}_3)(\text{mtppps})_3]$. The mixture of $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ and HCO_3^- solutions showed alterations in the UV-VIS spectrum. At $\lambda=310$ nm a new absorption band was formed, while the band at 260 nm disappeared. A such spectral changes can be explained by the formation of the mentioned hydrogencarbonato complex. The molar ratio curve showed as well that $[\text{Rh}]/[\text{HCO}_3^-]=1:1$, i.e. one complex molecule coordinates only one hydrogencarbonate ion.

7. IRODALOMJEGYZÉK

- [1] L. Cristian, P. Piotrowiak, R. S. Farid, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11814-11815.
- [2] Proceedings of the 7th International Conference on Carbon Dioxide Utilization, Seoul, Korea, October 12-16, **2003**.
- [3] Y. Hayashi, S. Kita, B. R. Brunshwig, E. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11976-11987.
- [4] F. Joó, G. Laurenczy, L. Nádasdi, J. Elek, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1999**, 971-972.
- [5] W. Leitner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2207-2221.
- [6] R. E. H. Sims *Sol. Energy* **2004**, *76*, 9-17.
- [7] E. M. Hampe, D. M. Rudkevich, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 9619-9625.
- [8] S. Topham, In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*: Gerhartz W., Ed.; VCH: Weinheim, **1986**, Vol. 5, p.165-183.
- [9] D. R. Lide: Handbook of Chemistry and Physics 78th edition, CRC press **1998**.
- [10] X. Yin, J. R. Moss, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *181*, 27-59.
- [11] S. Kaneco, N. Hiei, Y. Xing, H. Katsumata, H. Ohnishi, T. Suzuki, K. Ohta, *Electrochim. Acta* **2002**, *48*, 51-55.
- [12] E. Fujita, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *185-186*, 373-384.
- [13] H. Atomi, *J. Biosci. Bioeng.* **2002**, *94*, 497-505.
- [14] H. Harada, *Ultrason. Sonochem.* **1998**, *5*, 73-77.
- [15] W. Leitner, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *153*, 257-284.
- [16] D. J. Darensbourg, M. W. Holtcamp, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *153*, 155-174.
- [17] F. Bigi, R. Maggi, G. Sartori, *Green Chem.* **2000**, *2*, 140-148.
- [18] S. Pitter, E. Dinjus, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, *125*, 39-45.
- [19] A. Jansen, H. Görls, S. Pitter, *Organometallics* **2000**, *19*, 135-138.
- [20] M. C. Román-Martínez, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, C. Salinas-Martínez de Lecea, *Appl. Catal., A* **1996**, *134*, 159-167.
- [21] M. Sahibzada, D. Chadwick, I. S. Metcalfe, *Catal. Today* **1996**, *29*, 367-372.
- [22] T. Inui, T. Yamamoto, M. Inoue, H. Hara, T. Takeguchi, J. B. Kim, *Appl. Catal., A* **1999**, *186*, 395-406.
- [23] R. Kieffer, M. Fujiwara, L. Udrón, Y. Souma, *Catal. Today* **1997**, *36*, 15-24.

- [24] M. Voß, G. Fröhlich, D. Borgmann, G. Wedler, *J. Catal.* **1999**, *187*, 348-357.
- [25] S. S. Nam, H. Kim, G. Kishan, M. J. Choi, K. W. Lee, *Appl. Catal., A* **1999**, *179*, 155-163.
- [26] J. Z. Zhang, Z. Li, H. Wang, C. Y. Wang, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1996**, *112*, 9-14.
- [27] J. Kovács: *Doktori értekezés*; KLTE Fizikai-Kémiai Tanszék, **1999**.
- [28] B. Cornils, W. A. Herrmann, *J. Catal.* **2003**, *216*, 23-31.
- [29] D. Y. Hwang, A. M. Mebel, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *396*, 75-82.
- [30] B. Zaidman, H. Wiener, Y. Sasson, *Int. J. Hydrogen Energy* **1986**, *11*, 341-347.
- [31] P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 259-272.
- [32] O. Kröcher, R. A. Köppel, A. Baiker, *Chimia* **1997**, *51*, 48-51.
- [33] C. J. Stalder, S. Chao, D. P. Summers, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6318-6320.
- [34] H. Wiener, J. Blum, H. Feilchenfeld, Y. Sasson, N. Zalmanov, *J. Catal.* **1988**, *110*, 184-190.
- [35] Y. Inoue, H. Izumida, Y. Sasaki, H. Hashimoto, *Chem. Lett.* **1976**, 863-864.
- [36] Y. Zhang, J. Fei, Y. Yu, X. Zheng, *Catal. Commun.* **2004**, *5*, 643-646.
- [37] W. Reutemann, H. Kieczka, In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, B. Elvers, S. Hawkins, M. Ravenscroft, J.F. Rounsaville, G. Schulz, Ed.; VCH: Weinheim, **1989**, Vol. A12, p. 13-33.
- [38] D. J. Drury, J. E. Hamlin, *US Patent 4,474,959*; **1984**.
- [39] T. Ikariya, P. G. Jessop, R. Noyori, *US Patent 5,639,910*; **1997**.
- [40] W. Leitner, E. Dinjus, F. Gaßner, In: B. Cornils and W.A. Herrmann, Editors, *Aqueous-phase Organometallic Catalysis*, Wiley/VCH, Weinheim, **1998**, p. 486-498.
- [41] D. A. Palmer, R. van Eldik, *Chem. Rev.* **1983**, *83*, 651-731.
- [42] K. K. Pandey, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *140*, 37-114.
- [43] D. H. Gibson, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *185-186*, 335-355.
- [44] C. Jegat, M. Fouassier, M. Tranquille, J. Mascetti, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1529-1536.
- [45] H. Tanaka, B. C. Tzeng, H. Nagao, S. M. Peng, K. Tanaka, *Inorg Chem.* **1993**, *32*, 1508-1512.
- [46] M. Aresta, C. F. Nobile, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 708-711.
- [47] M. Sakamoto, I. Shimizu, A. Yamamoto, *Organometallics* **1994**, *13*, 407-409.

- [48] P. F. Fu, M. A. Khan, K. M. Nicholas, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6579-6580.
- [49] D. H. Gibson, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2063-2095.
- [50] M. J. Almond, A. J. Downs, R. N. Perutz, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 275-281.
- [51] T. A. Hanna, A. M. Baranger, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11363-11364.
- [52] J. R. Pinkes, B. D. Steffey, J. C. Vites, A. R. Cutler, *Organometallics* **1994**, *13*, 21-23.
- [53] D. H. Gibson, J. M. Mehta, B. A. Sleadd, M. S. Mashuta, J. F. Richardson, *Organometallics* **1995**, *14*, 4886-4891.
- [54] R. S. Pilato, G. L. Geoffroy, A. L. Rheingold, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1287-1288.
- [55] D. H. Gibson, T. S. Ong, M. Ye, *Organometallics* **1991**, *10*, 1881-1821.
- [56] E. G. Lundquist, J. C. Huffman, K. Folting, B. E. Mann, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 128-134.
- [57] R. Alsfasser, S. Trofimenko, A. Looney, G. Parkin, H. Vahrenkamp, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4098-4100.
- [58] J. Dietrich, F. W. Heinemann, A. Schrod, S. Schindler, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *288*, 206-209.
- [59] I. Murase, G. Vučkovič, M. Kodera, H. Harada, N. Matsumoto, S. Kida, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 728-733.
- [60] C. Fernandes, A. Neves, A. J. Bortoluzzi, B. Szpoganicz, E. Schwingel, *Inorg. Chem. Commun.* **2001**, *4*, 354-357.
- [61] T. Tanase, S. Nitta, S. Yoshikawa, K. Kobayashi, T. Sakurai, S. Yano, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1058-1062.
- [62] J. Elek, L. Nádasdi, G. Papp, G. Laurenczy, F. Joó, *Appl. Catal., A* **2003**, *255*, 59-67.
- [63] G. Laurenczy, F. Joó, L. Nádasdi, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5083-5088.
- [64] M. E. Vol'pin, I. S. Kolomnikov, *Pure Appl. Chem.* **1973**, *33*, 567-581.
- [65] D. Nietlispach, D. Veghini, H. Berke, *Helv. Chim. Acta* **1994**, *77*, 2197-2208.
- [66] M. K. Whittlesey, R. N. Perutz, M. H. Moore, *Organometallics* **1996**, *15*, 5166-5169.
- [67] T. Yoshida, D. L. Thorn, T. Okano, J. A. Ibers, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4212-4221.

- [68] S. Krogsrud, S. Komiya, T. Ito, J. A. Ibers, I. Yamamoto, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2798-2805.
- [69] M. Aresta, R. Gobetto, E. Quaranta, I. Tomassi, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4286-4290.
- [70] E. Carmona, A. K. Hughes, M. A. Muñoz, D. M. O'Hare, P. J. Pérez, M. L. Poveda, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9210-9218.
- [71] P. Mastorilli, G. Moro, C. F. Nobile, M. Latronico, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *192*, 189-193.
- [72] J. C. Tsai, K. M. Nicholas, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5117-5124.
- [73] D. J. Darensbourg, C. Ovalles, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3750-3754.
- [74] F. Hutschka, A. Dedieu, M. Eichberger, R. Fornika, W. Leitner, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4432-4443.
- [75] G. Kovács, G. Schubert, F. Joó, I. Pápai, *Catal. Today* **2006**, *115*, 53-60.
- [76] T. Matsubara, *Organometallics* **2001**, *20*, 19-24.
- [77] T. V. Ashworth, M. Nolte, E. Singleton, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *121*, C57-C60.
- [78] T. V. Ashworth, E. Singleton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 204-205.
- [79] P. G. Jessop, F. Joó, C. C. Tai, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2425-2442.
- [80] B. Jeżowska-Trzebiatowska, P. Sobota, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *80*, C27-C28.
- [81] C. Yin, Z. Xu, S. Y. Yang, S. Man Ng, K. Y. Wong, Z. Lin, C. P. Lau, *Organometallics* **2001**, *20*, 1216-1222.
- [82] N.N. Ezhova, N.V. Kolesnichenko, A.V. Bulygin, E.V. Slivinskii, S. Han, *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2002**, *51*, 2165-2169.
- [83] C. P. Lau, Y. Z. Chen, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1995**, *101*, 33-36.
- [84] E. Graf, W. Leitner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 623-624.
- [85] W. Leitner, E. Dinjus, F. Gassner, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, *475*, 257-266.
- [86] P. Munshi, A. D. Main, J. C. Linehan, C.-C. Tai, P. G. Jessop, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 7963-7971.
- [87] C. A. Tomas, J. R. Bonilla, Y. Huang, P. G. Jessop, *Can. J. Chem.*, **2001**, *79*, 719-724.
- [88] Y. Musashi, S. Sakaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 7588-7603.
- [89] C. C. Tai, J. Pitts, J. C. Linehan, D. A. Main, P. Munshi, P. G. Jessop, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 1606-1614.
- [90] E. Lindner, B. Keppeler, P. Wegner, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *258*, 97-100.

- [91] P. G. Jessop, Y. Hsiao, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 344-355.
- [92] P. G. Jessop, Y. Hsiao, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8851-8852.
- [93] P. G. Jessop, Y. Hsiao, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 707-708.
- [94] E. A. Karakhanov, S. V. Egazar'yants, S. V. Kardashev, A. L. Maksimov, S. S. Minos'yants, A. D. Sedykh. *Neftekhimiya* **2001**, *41*, 293-297.
- [95] M. M. Taqui Khan, S. B. Halligudi, S. Shukla, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1989**, *57*, 47-60.
- [96] F. Gassner, W. Leitner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1465-1466.
- [97] Á. Kathó, Z. Opre, G. Laurenczy, F. Joó, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *204-205*, 143-148.
- [98] H. Horváth, G. Laurenczy, Á. Kathó, *J. Organometal. Chem.* **2004**, *689*, 1036-1045.
- [99] F. Joó, G. Laurenczy, P. Karády, J. Elek, L. Nadasdi, R. Roulet. *Appl. Organomet. Chem.* **2000**, *14*, 857-859.
- [100] G. Laurenczy, F. Joó, L. Nádasi. *High Pressure Res.* **2000**, *18*, 251-255.
- [101] J. N. Butler, Carbon Dioxide Equilibria and Their Applications, Lewis Publishers, Chelsea, MI, **1991**, p. 76.
- [102] J. Elek: *Doktori értekezés*; DE Fizikai-Kémiai Tanszék, **2002**.
- [103] F. Joó, J. Kovács, Á. Kathó, A. C. Bényei, T. Decuir, D. J. Darensbourg, *Inorg. Synth.* **1998**, *32*, 1-8.
- [104] D. J. Darensbourg, N. W. Stafford, F. Joó, J. H. Reibenspies, *J. Organometal. Chem.* **1995**, *488*, 99-108.
- [105] H. Wiener, Y. Sasson, J. Blum, *J. Mol. Catal.* **1986**, *35*, 277-284.
- [106] I. Józai, F. Joó, *J. Mol. Catal.* **2004**, *224*, 87-91.
- [107] R. J. Rahaim, R. E. Maleczka, *Tetrahedron Let.* **2002**, *43*, 8823-8826.
- [108] H. Mimoun, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2582-2589.
- [109] M. D. Drew, N. J. Lawrence, W. Watson, S. A. Bowles, *Tetrahedron Let.* **1997**, *38*, 5857-5860.
- [110] B. P. S. Chauhan, J. S. Rathore, M. Chauhan, A. Krawicz, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2876-2877.
- [111] I. Józai, F. Joó, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **2007**, *91*, 361-368.

- [112] Y. Zheng, S. Zhou Ohta, *Electrochem. Chommun.* **1999**, 1, 217-222.
- [113] K. Tominaga, Y. Sasaki, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 220,159-165.
- [114] K. Tominaga, Y. Sasaki, *Catal. Commun.* **2000**, 1,1-3.
- [115] J. P. Simonato, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, 197, 61-64.
- [116] J. P. Simonato, T. Walter, P. Métivier, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, 171, 91-94.
- [117] F. Bertoux, E. Monflier, Y. Castanet, A. Mortreux, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, 143, 23-30.

**VÍZBEN ROSSZUL OLDÓDÓ KARBONÁTOK
HOMOGÉNKATALITIKUS HIDROGÉNEZÉSE
ÁTMENETIFÉM-KOMPLEXEKKEL**

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

Írta: Jószai István okleveles vegyészmérnök

Készült a Debreceni Egyetem kémia doktori programja
(reakciókinetika és katalízis alprogramja) keretében

Témavezető: Dr. Joó Ferenc egyetemi tanár

A doktori szigorlati bizottság:

elnök: Dr.
tagok: Dr.
Dr.

A doktori szigorlat időpontja: 200...

Az értekezés bírálói:

Dr.
Dr.
Dr.

A bírálóbizottság:

elnök: Dr.
tagok: Dr.
Dr.
Dr.
Dr.

Az értekezés védésének időpontja: 200...