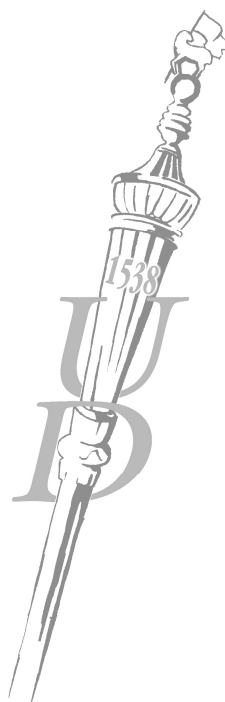


**Egyetemi Doktori (PhD) értekezés tézisei**

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

**Horváth Henrietta**

Témavezető: Dr. Joó Ferenc egyetemi tanár



Debreceni Egyetem  
Kémiai Tudományok Doktori Iskola  
Debrecen, 2009



## I. Bevezetés, célkitűzések

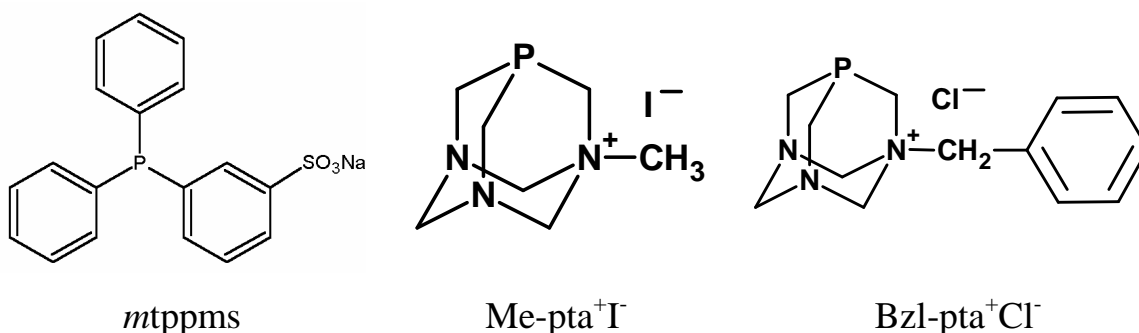
Az elmúlt évtizedekben egyre jobban előtérbe került a vízben oldható átmenetifém komplexek vizsgálata, melyek közül nagy jelentőséget tulajdonítanak a foszfin komplexeknek. A szerves közegben hatékonyan használt katalizátorok ligandumjainak szinte mindegyikét előállították vízdoldható formában és azok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

A katalitikus folyamatok gazdaságossá tétele érdekében nagyon fontos a nemesfémkomplexek hatékony visszanyerése a reakciók után. Mivel az oldható katalizátorok előállítása komoly anyagi költséggel jár, ezért egyre elterjedtebben törekednek arra, hogy a fémorganikus katalizátort a reakció végén valamilyen módon visszanyerjék, és újabb katalitikus folyamatokban használják fel. Számos módszerrel próbálkoztak, az egyik legjobb megoldásnak a két fázisú homogén katalízis ígérkezett, mely során a katalizátort az egyik fázis, a szubsztrátumot és a termék(ek)et pedig a másik fázis oldja, így lehetőség nyílik arra, hogy a reakcióelegyből a katalizátort eltávolítsák és így visszanyerjék azt. Egy másik eredményes módszer az, amikor a homogén katalizátort valamilyen szilárd hordozó felületére viszik fel, így az a reakcióelegytől a katalitikus folyamat végén könnyen elválasztható.

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

A Debreceni Egyetem Fizikai Kémiai Tanszékén már több évtizede folynak vizsgálatok vízoldható ródiom- és ruténium-központú komplexek előállítására és katalitikus tulajdonságainak vizsgálatára. A kutatások fő célja olyan vízoldható komplexek előállítása, melyeket katalitikus rendszerekben alkalmazva szelektivitást érhetünk el. Ehhez kapcsolódik szorosan az én doktori munkám is.

Az egyik legszélesebb körben tanulmányozott vízoldható ligandumok a szulfonált trifenil-foszfinok voltak, ezek közül a *mtppps*=3-fenilfoszfinil-benzolszulfonsav nátrium só ligandumot tanulmányoztam, melynek szerkezete az 1. ábrán látható. A *pta*=1,3,5-triaza-7-foszfatriciklo[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]dekán szintén egy jól ismert vízoldható foszfin ligandum, melynek már ismeretesek egyéb vízoldható származékai is, például a metilezett származéka, a metil-*pta*-jodid (*Me-pta*<sup>+</sup>*I*<sup>-</sup>), illetve a benzilezett benzil-*pta*-klorid (*Bzl-pta*<sup>+</sup>*Cl*<sup>-</sup>); e két ligandumot tanulmányoztam még részletesebben (1. ábra).



1. ábra: Alkalmazott ligandumok

Az 1. ábrán látható *mtppps* ligandum Ru-és Rh komplexeit már korábban is előállították és vizsgálták különböző homogén katalitikus rendszerekben. Fő célom az volt, hogy vizsgáljam a  $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$  katalizátorral vizes/szerves kétfázisú rendszerekben alkinek hidrogénezését, a

pH és a nyomás változtatásával próbáljak meg szelektivitást elérni, valamint ugyanezen rendszerben a jodid ion hatását vizsgáljam az adott komplex katalizátorok tulajdonságaira.

Továbbá az volt a cél, hogy a már vizsgált katalizátorokat ioncserélők felületén rögzítsem, és az így kapott heterogenizált homogén katalizátorok katalitikus tulajdonságait vizsgáljam áramlásos katalitikus rendszerekben.

És végül, de nem utolsó sorban a pta metilezett és benzilezett származékainak, a Me-pta<sup>+</sup>I<sup>-</sup> és Bzl-pta<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> Ru(II) és Rh(I) komplexeinek előállítását és katalitikus tulajdonságainak vizsgálatát tűztem ki célul vizes-szerves kétfázisú rendszerekben különböző szubsztrátumok alkalmazásával.

## II. Alkalmazott vizsgálati módszerek

Kis nyomáson (1 bar) a fenilacetilén és szulfosztírol hidrogénezési reakcióit gázbürettában, a nagyobb nyomású reakciókat (10 bar) speciális üvegreaktorban hajtottam végre. A hordozón rögzített komplexekkel a heterogén katalitikus reakciókat az un. H-Cube hidrogénező berendezésben játszottam le, melyet a Thales Nanotechnology Rt. fejlesztett ki. A katalizátorral töltött oszlopokat, az un. CatCart-ot az említett cég töltötte meg az általunk előállított heterogénizált katalizátorokkal.

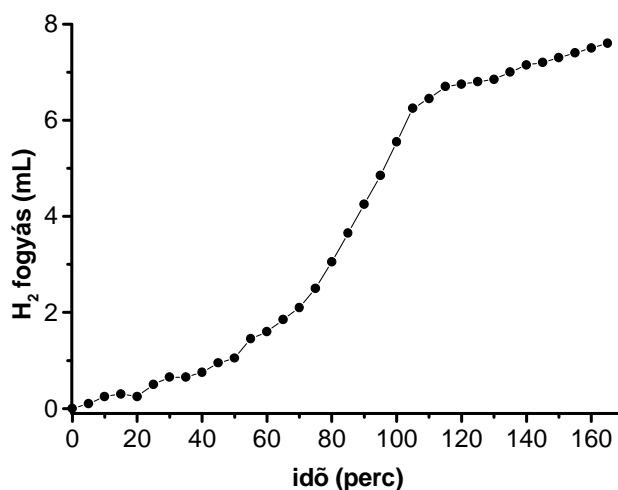
Az alkinek (fenilacetilén, difenilacetilén, 1-fenil-prop-1-in, 1-fenil-but-1-in) és fahéjaldehid hidrogénezésének reakcióelegyeit gázkromatográfiás méréssel vizsgáltam Hewlett Packard 5890 Series II típusú készüléken, melyben a kolonna Chrompack WCOT Fused Silica 30m×0,32mm, CP WAX52CB volt.

Sztírol-4-szulfonsav nátrium só hidrogénezését  $^1\text{H}$ -NMR spektroszkópiás méréssel követtem Bruker Avance 360-as készüléken. A spektrumok kiértékeléséhez WinNMR programot használtam. Az újonnan előállított alkilezett pta származékok és azok Ru(II)- és Rh(I) komplexeinek szerkezetazonosítására  $^1\text{H}$ -, és  $^{31}\text{P}$ -NMR spektroszkópiás módszert alkalmaztam. Az előállított komplexek égetéses elemanalízisét a Szegedi Tudományegyetem Gyógyszerészkémiai Tanszékén készítették. Az ICP-OES méréseket az Analab Kft. laboratóriumában végeztük.

### III. Új tudományos eredmények

1. Kimutattam, hogy a  $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$  komplex vizes kétfázisú rendszerben katalizálja a fenilacetilén hidrogénezését. Alkénekkel való együttes hidrogénezés során először az alkin hidrogéneződik.

A fenilacetilén hidrogénezése  $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$  katalizátorral jó hozammal lejátszódik vizes-szerves kétfázisú rendszerekben mind savas, mind pedig lúgos közegben. Hidrogénfelvétele lassabb ugyan, mint a szulfosztírolé, de fenilacetilén és szulfosztírol együttes hidrogénezése során elsőként a fenilacetilén hidrogénfelvétele játszódik le.



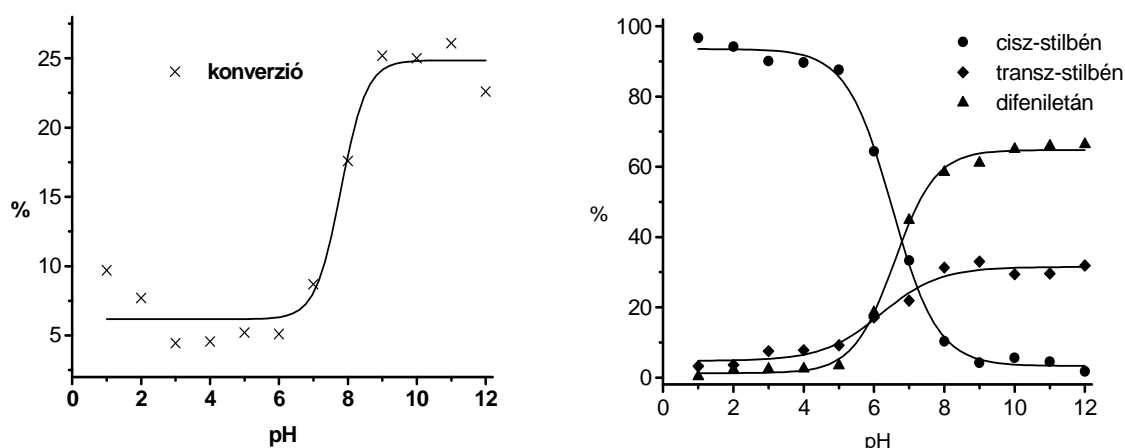
2. ábra: Fenilacetilén hatása a szulfosztírol hidrogénezésére

6,6 mg ( $6,79 \times 10^{-3}$  mmol)  $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ , 8,1 mg ( $2,03 \times 10^{-2}$  mmol) mtppps, 103,1 mg (0,5 mmol)  $\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$ , 2 mL 0,1 M HCl oldat, a 110. perctől 1 mL 0,5 M fenilacetilén klór-benzolos oldat,  $T=50^\circ\text{C}$

A szulfosztírol hidrogénezése ugyan csak kisebb indukciós periódus után, de viszonylag nagyobb sebességgel játszódik le, ugyanakkor fenilacetilén hozzáadására a hidrogénfelvétel sebessége lelassul (2. ábra).

2. Megállapítottam, hogy internális alkinek (difenilacetilén, 1-fenil-prop-1-in, 1-fenil-but-1-in) hidrogénezését a pH jelentősen befolyásolja.

Difenilacetilén hidrogénezése során savas közegben viszonylag kis konverzióval szinte kizárólag a cisz-stilbén volt a fő termék, lúgos közegben viszont a transz-stilbén és a difeniletán keletkezett jóval nagyobb összkonverzióval (3. ábra).



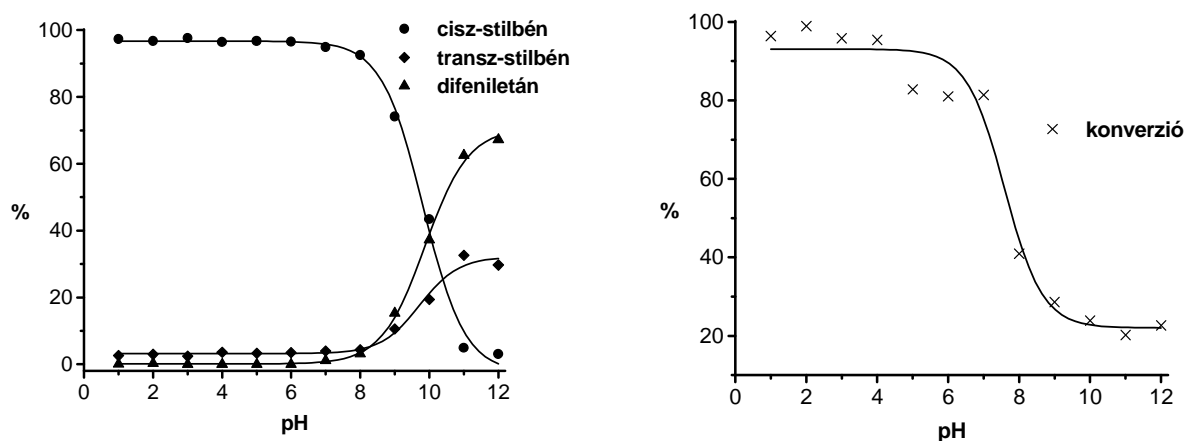
3. ábra: Difenilacetilén hidrogénezése vizes-szerves kétfázisú rendszerekben  $[\{RuCl_2(mtpmms)_2\}_2]$  komplexszel

$$n_{kat}=6,8 \times 10^{-3} \text{ mmol}, n_{szubsztrát} 0,5 \text{ mmol}, V_{0,2 \text{ M foszfát puffer}}=2 \text{ mL}, V_{toluol}=1 \text{ mL}, \\ p(H_2)=1 \text{ bar}, T=50 \text{ }^\circ\text{C}, t=3 \text{ h}$$

A difenilacetilénhez hasonlóan az 1-fenil-prop-1-in, 1-fenil-but-1-in hidrogénezése is pH függő volt. Savas közegben a cisz-1-fenil-prop-1-én és cisz-1-fenil-but-1-én termékek keletkeztek, míg lúgos oldatokban elsősorban a transz-1-fenil-prop-1-én és transz-1-fenil-but-1-én, valamint a propilbenzol és butilbenzol termékek jelentek meg. Viszont ezen két szubsztrátum esetében az elsődlegesen várható cisz-, transz- és telített termékek mellett még egyéb izomerek is megjelentek termékként a kettős kötés láncmenti vándorlása miatt.

3. Kimutattam, hogy jodid hatására a difenilacetilén hidrogénezése felgyorsul, és a pH ez esetben is jelentős hatással van a termékeloszlásra és a konverzióra.

Difenilacetilén hidrogénezése NaI jelenlétében is jó hozammal lejátsszódik. Savas közegben ezen esetben is a cisz-stilbén volt a fő termék, viszont jelentősen nagyobb konverziót értem el, mint jodid távollétében. Lúgos közegben transz-stilbén és a difeniletán keletkezett, viszont a cisz és transz főtermékek közötti váltás nagyobb pH felé tolódott el a jodidmentes rendszerhez viszonyítva (4. ábra).

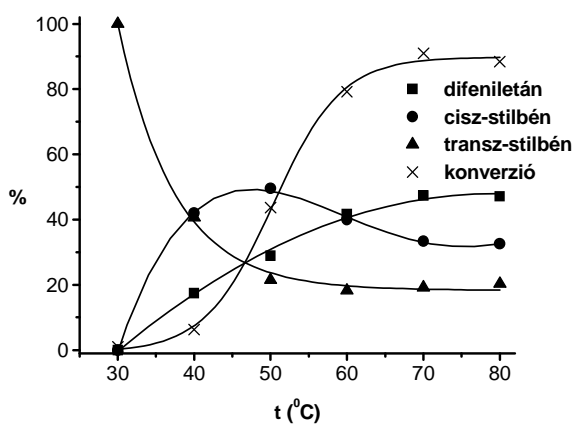
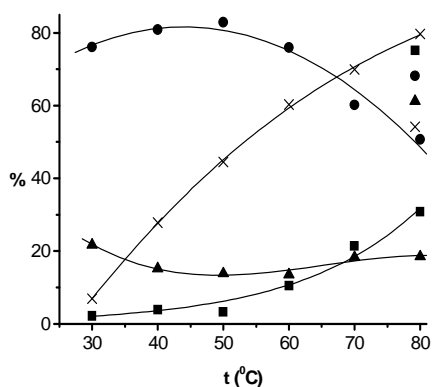


4. ábra: Difenilacetilén hidrogénezése NaI jelenlétében vizes-szerves kétfázisú rendszerekben  $[\{RuCl_2(mtpms)_2\}_2]$  komplexszel  
 $n_{kat}=6,8 \times 10^{-3}$  mmol,  $n_{szubsztrát}$  0,5 mmol,  $V_{0,2\text{ M foszfát puffer}}=2$  mL,  $V_{toluol}=1$  mL,  $n_{NaI}=10 \cdot n_{kat}$ ,  $p(H_2)=1$  bar,  $T=50^\circ\text{C}$ ,  $t=3$  h

4. *Bebizonyítottam, hogy ioncserélő hordozón rögzített homogén katalizátorok heterogén rendszerekben is alkalmasak acetilének hidrogénezésének katalizálására.*

Az  $[\{RuCl_2(mtpms)_2\}_2]$  és  $[RhCl(mtpms)_3]$  komplexeket különböző ioncserélő hordozó (DEAE-Molselect, QAE-Sephadex, QAE-Lewatit) felületén rögzítettem. Az ioncserélőn rögzített  $[\{RuCl_2(mtpms)_2\}_2]$  komplexszel az alkinek hidrogénezése lejátsszódik, mely során a cisz termékre

szelektív a reakció (5. ábra). A hasonlóan heterogenizált  $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$  komplex is katalizálja az acetilén hidrogénezését (5. ábra), de ez a katalizátor, mint általában a Rh komplexek, maga is jó alkén hidrogénező katalizátor, tehát a difenilacetilén hidrogénezése során difeniletán a fő termék.



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

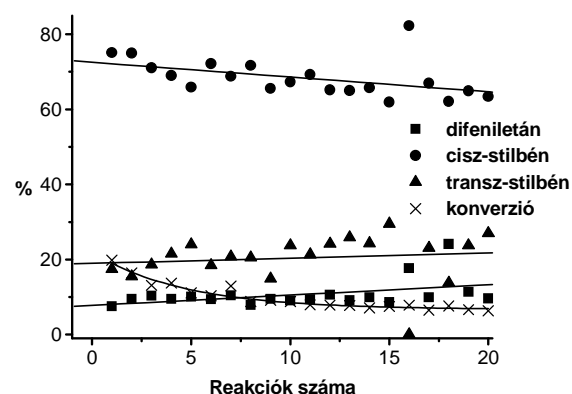
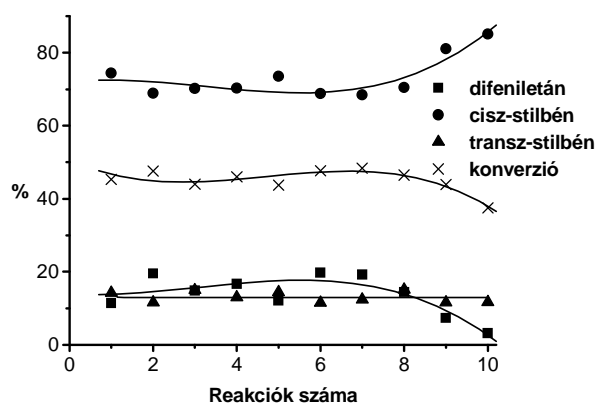
$[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]/\text{Molselect}$  katalizátor

5. ábra: Difenilacetilén hidrogénezésének hőmérsékletfüggése H-Cube hidrogénező berendezésben

Szubsztrát: 0,1 M difenilacetilén oldat, oldószer: toluol:etanol=1/1, eluens: 96 % etanol,  $p(\text{H}_2)=30$  bar

5. Megállapítottam, hogy ugyanazon töltet még többszöri használat után sem veszít jelentősen aktivitásából, így a katalizátor újrahasznosítható.

Különböző, korábban még nem használt tölteten ugyanazt a reakciót játszottam le többször egymás után. Alkalmaztam DEAE-Molselect gyantán rögzített  $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$  katalizátort, és QAE-Lewatit gyantán rögzített  $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$  katalizátort difenilacetilén hidrogénezésében impulzus üzemmódban. A 6. ábrán jól látható, hogy mindkét esetben még többszöri reakció után sem veszített a katalizátor jelentősen aktivitásából.



[{RuCl<sub>2</sub>(mtppps)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub>/Molvelect katalizátor    [{RuCl<sub>2</sub>(mtppps)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub>/Lewatit katalizátor

6. ábra: Rögzített komplex katalizátorok stabilitásának vizsgálata

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

6. Megállapítottam, hogy az egyes rendszerekben (homogén, heterogén szuszpenzió és heterogén áramlásos rendszer) végrehajtott reakciók TOF értékei jelentős mértékben nem térnek el egymástól.

Heterogenizált katalizátorral difenilacetilént hidrogéneztem az H-Cube berendezéssel és szuszpenzióban, nyomásálló üvegreaktorban. A katalitikus aktivitást összehasonlítottam a homogén rendszerben kapott eredményekkel is melyet az 1. táblázat szemléltet. Látható, hogy az egyes rendszerekben végrehajtott reakciók TOF értékei jelentős mértékben nem tértek el egymástól. Viszont a szénhidrát alapvázú ioncserélőre (QAE-Sephadex, DEAE-Molvelect) felvitt komplexek aktívabb katalizátorok voltak, mint a sztírol-divinilbenzol kopolimer alapvázú ioncserélők felületére felvitt katalizátorok.

1. táblázat: Az egyes hidrogénező rendszerek összehasonlítása

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

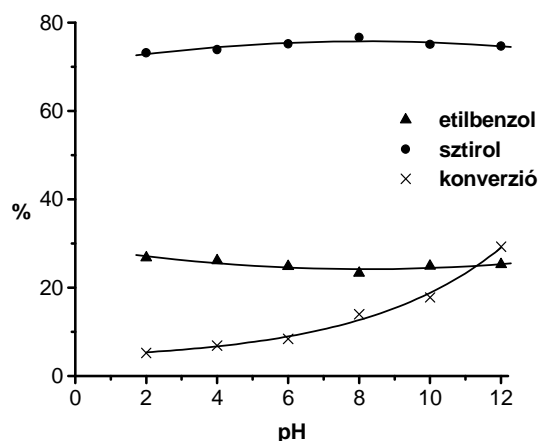
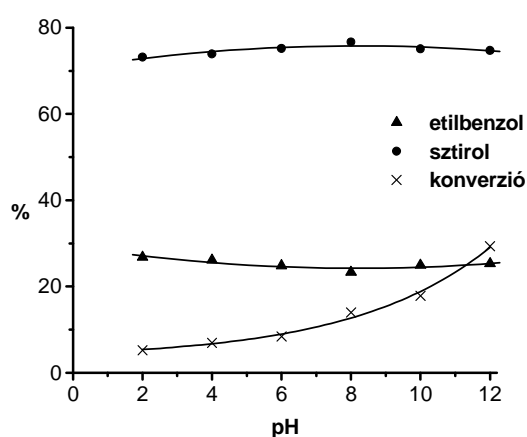
7. Előállítottam a  $Bzl-pta^+Cl^-$  és  $Me-pta^+I^-$  ligandumok  $Ru(II)$  és  $Rh(I)$  komplexeit és azonosítottam szerkezetüket.

Előállítottam a  $[RuCl_2(H_2O)(Bzl-pta)_3]Cl_3$ ,  $[RuI_2(H_2O)(Me-pta)_3]I_3$ ,  $[RhI(Me-pta)_3]I_3$  és  $[{RhI_2(Me-pta^+)}_2]$  komplexeket  $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ -ból, illetve  $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ -ból ligandumfelesleg mellett 96 %-os etanolban, reflux hőmérsékleten.  $Me-pta^+I^-$  ligandum esetében még  $NaI$  felesleget is alkalmaztam. A keletkezett komplexek összetételét elemanalízissel (égetéses módszerrel és ICP-OES méréssel), szerkezetüket pedig <sup>31</sup>P-NMR spektroszkópiai adatok alapján azonosítottam.

8. Megállapítottam, hogy a  $[RuCl_2(H_2O)(Bzl-pta)_3]Cl_3$ ,  $[RuI_2(H_2O)(Me-pta)_3]I_3$  és a  $[RhI(Me-pta)_3]I_3$  komplexek jó hozammal katalizálják a fenilacetilén hidrogénezését, és a Rh-alapú komplexszel a difenilacetilén hidrogénezése is lejátszódik

A  $[RuCl_2(H_2O)(Bzl-pta)_3]Cl_3$  és a  $[RuI_2(H_2O)(Me-pta)_3]I_3$  komplexek katalizálják a fenilacetilén hidrogénezését, melyre a pH is hatással van (7.

ábra). Savas közegben 8-10 %-os konverziót, viszont lúgos közegben (pH=10-12) magasabb konverziót sikerült elérni, közel 30 %-ot. A reakció szelektív volt a sztírolra nézve, mert kb. 80 %-ban az lett a fő termék. A  $[\text{RhI}(\text{Me-pta})_3]\text{I}_3$  komplex aktivitása sokkal nagyobb volt; savas oldatokban ugyan itt is alacsonyabb lett a konverzió, de ez lúgos közegben 100 %-ra nőtt. A difenilacetilén és az 1-fenil-prop-1-in hidrogénfelvétele nagyobb mértékben csak a Rh-alapú komplexszel és csak lúgos közegben (pH=10-12) játszódott le.



Katalizátor:



Katalizátor:

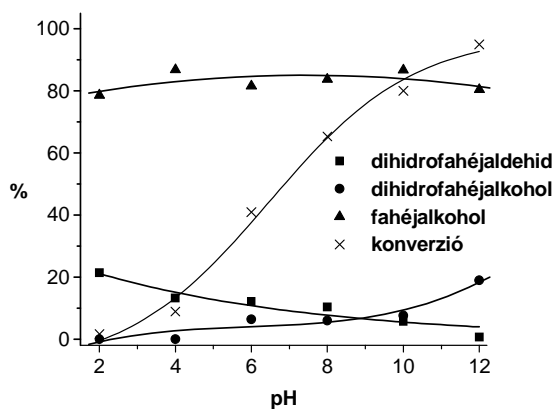


7. ábra: Fenilacetilén hidrogénezése pta származékok komplexeivel  
 $n_{\text{kat}}=9,5 \times 10^{-3}$  mmol,  $n_{\text{szubsztrát}}=0,25$  mmol,  $V_{0,2 \text{ M foszfát puffer}}=2$  mL,  $V_{\text{toluol}}=1$  mL,  
 $T=80$  °C,  $p(\text{H}_2)=10$  bar,  $t=3$  h

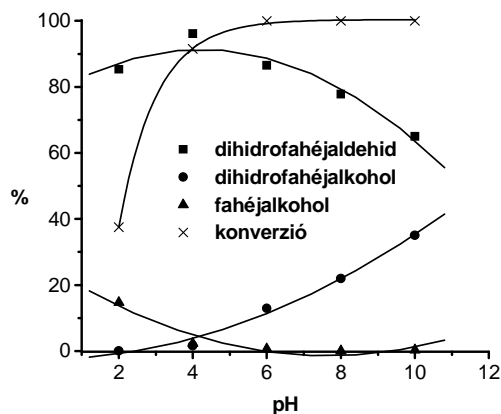
9. Megállapítottam, hogy a  $[\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Bzl-pta})_3]\text{Cl}_3$ ,  $[\text{RuI}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Me-pta})_3]\text{I}_3$  és a  $[\text{RhI}(\text{Me-pta})_3]\text{I}_3$  komplexek katalizálják a fahéjaldehid hidrogénezését.

A Rh-alapú katalizátor ez esetben is aktívabbnak bizonyult a Ru komplexeknél és a pH növelése minden esetben kedvezett a konverzióknak. Ugyanakkor a  $[\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Bzl-pta})_3]\text{Cl}_3$  és a  $[\text{RuI}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Me-pta})_3]\text{I}_3$  komplexek szelektívek voltak a fahéjaldehidre nézve, tehát elsősorban a szén-

oxigén kettős kötést hidrogéneztek. A  $[\text{RhI}(\text{Me-pta})_3]\text{I}_3$  komplex pedig elsősorban a szén-szén kettős kötést redukálta, lúgos oldatban már a teljesen telített termék, a dihidrofahéjalkohol is jelentős mennyiségben képződött.



Katalizátor:  
 $[\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Bzl-pta})_3]\text{Cl}_3$



Katalizátor:  
 $[\text{RhI}(\text{Me-pta})_3]\text{I}_3$

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

10. Megállapítottam, hogy a  $\text{Me-pta}^+ \text{I}$  ligandum  $\text{Rh}(\text{I})$  komplexe katalizálja a okt-1-én-3-ol hidrogénezését  $\text{H}_2$  atmoszférában valamint redox izomerizációját argon atmoszférában.

Hidrogén atmoszférában (1 bar és 10 bar  $\text{H}_2$  nyomás) a  $[\text{RhI}(\text{Me-pta})_3]\text{I}_3$  komplex katalizálja az okt-1-én-3-ol hidrogénezését. Savas közegben a hidrogénfelvétel lassú volt, de semleges és lúgos közegben már közel 100 %-os konverziót értem el, mely során oktán-3-ol keletkezett. Argon atmoszférában izomerizáció játszódott le oktán-3-onná.

## Publikációs lista

### **A témához kapcsolódó közlemények:**

1. H. H. Horváth, F. Joó, Stereoselective Homogeneous Catalytic Hydrogenation of Disubstituted Alkynes in Aqueous-Organic Biphasic Media, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **85** (2005) 355-360
2. H. H. Horváth, G. Papp, Cs. Csajági, F. Joó, Selective catalytic hydrogenations in a microfluidics-based high throughput flow reactor on ion-exchange supported transition metal complexes. A modular approach to the heterogenization of soluble complex catalysts, *Catal. Commun.*, **8** (2007) 442-446

### **Konferencia előadások és poszterek:**

1. Ferenc Joó, Henrietta Horváth, Selective hydrogenation of alkynes in aqueous-organic biphasic systems, *Knowledge-based Materials and Technologies for Sustainable Chemistry* (Tallin, 2005)
2. Henrietta Horváth, Homogeneous hydrogenation of acetylenes in biphasic systems, *First Year Acquachem Meeting* (Lisszabon, 2005)
3. Henrietta H. Horváth, Ferenc Joó, Selective catalytic hydrogenation of disubstituted alkynes, *XVI. FECEM Conference on Organometallic Chemistry* (Budapest, 2005)

4. Horváth H. Henrietta, Joó Ferenc, Ionos jellegű Ru(II) és Rh(I) komplexek katalitikus tulajdonságai vizes/szerves kétfázisú rendszerekben és ioncserélő hordozón, *XLII. Komplexkémiái Kollokvium* (Mátrafüred, 2007)

5. Henrietta H. Horváth, Péter Juhász, Ferenc Joó, Ágnes Kathó, Synthesis and Catalytic Properties of Rh(I) and Ru(II) Complexes of Alkylated Phosphotriazaadamantanes, *3rd International Conference on Green and Sustainable Chemistry* (Delft, 2007)