

Egyetemi doktori (PhD) értekezés tézisei

**Új, vízoldható Pd-szalán komplexek katalitikus
alkalmazása**

Voronova Krisztina

Témavezető: Prof. Dr. Joó Ferenc



DEBRECENI EGYETEM
Kémia Doktori Iskola

Debrecen, 2014

Bevezetés és célkitűzés

Napjaink környezettudatos gondolkodásmódja megjelenik a kémiai alap kutatásokban és az iparban egyaránt. A „zöld kémia” alapelvei közé tartozik a nem toxikus oldószerek, olcsó alapanyagok és katalizátorok, enyhe reakciókörülmények alkalmazása, valamint atomhatékony reakciók kidolgozása.

A víz, mint oldószer használata, az egyik legkiválóbb módja a reakciók „zöldebb” kivitelezésének. Ennek oka, hogy jóval olcsóbb az általánosan használt oldószereknél, illetve sokkal biztonságosabb, mivel nem toxikus, illékony vagy gyúlékony. A vízőldható katalizátor pedig – sok esetben – egyszerűen elválasztható a reakcióelegyből, így könnyen felhasználható további reakciók során is.

A vizes közegben végrehajtott fémorganikus katalízis során a foszfin és újabban a karbén típusú ligandumok használata dominál. Ezek mellett a többfogú N- és O-donor ligandumok fémkomplexei is nagy aktivitással bírhatnak. Ilyen típusú vegyületek például a szalének (az etilén-diamin szalicilaldehiddel képzett kettős Schiff-bázisai). Vizes közegben történő alkalmazásuk azonban korlátozott, mivel a C=N kötés oldatban hidrolizál. A szalén ligandum redukciója amin-típusú vegyületet (tetrahidroszalént, vagy más néven szalánt) eredményez, melynek oldatbeli stabilitása nagyobb.

A Pd-katalizátorok felhasználhatósága kiemelkedően sokoldalú. Ezt mutatja az a tény is, hogy több Pd-katalizálta reakciót ipari körülmények között is alkalmaznak. Nincs még egy olyan átmenetifém, mellyel ennyire sokoldalúan lehetne keresztkapcsolási reakciókat kivitelezni. Mindemellett a Pd drága nemesfém, de ára eltörpül például a Rh, Pt, Ir, vagy az Os mellett.

Doktori munkám során célul tűzttem ki új, vízőldható szalán típusú ligandumok és Pd-komplexeik előállítását, a Pd-vegyületek katalitikus

aktivitásának vizsgálatát allil-alkoholok hidrogénezési és redoxi izomerizációs reakcióiban és Sonogashira-kapcsolásban.

Az allil-alkoholok redoxi izomerizációja olyan atomhatékony reakció ketonok és aldehidek előállítására, amely hidrogén atmoszférában is végrehajtható. Így a katalizátorok szelektivitása és aktivitása egyaránt vizsgálható hidrogénezési reakcióban is.

A Sonogashira-reakció a szintetikus szempontból rendkívül jelentős keresztkapcsolások közé tartozik, mely a $C(sp^2)-C(sp)$ kötések kialakítására szolgáló egyik legkiválóbb módszer.

A vizes közegben végrehajtott katalitikus reakciók során a termékek kinyerése céljából a legtöbb esetben szerves oldószerrel történő extrakciót alkalmaznak. Ez egy egyszerű és gyors módszer arra, hogy felderítsük a vízzoldható fémkomplexek katalitikus aktivitását. Azonban a környezeti terhelés csökkentése céljából kiemelkedően fontos olyan eljárások kidolgozása, melyek lehetővé teszik a termékek szerves oldószer alkalmazása nélküli izolálását. Ennek érdekében én is egy ilyen eljárás kidolgozását tűztem ki célul. Legjobb tudásom szerint, ilyen eljárást Sonogashira kapcsolási reakcióban nem dolgoztak még ki.

Alkalmazott vizsgálati módszerek

Az előállított ligandumokat és azok Pd-komplexeit ^1H és ^{13}C NMR spektroszkópiával, ESI-MS spektrometriával és elemanalízissel jellemeztem. Két ligandum (HSS, BuHSS) szerkezetét egykristály röntgendiffrakcióval is meghatároztam. A hidrogénezési kísérleteket és a Sonogashira-kapcsolásokat az erre a célra kialakított nyomásálló üvegreaktorokban és üvegedényekben végeztem el. A termékek analizisét gázkromatográfiás módszerrel hajtottam végre. A vízőldható allil-alkoholok esetében ^1H NMR spektroszkópiás módszert használtam a konverzió megállapítására. A kapcsolások során kinyert termékek tisztaságát gázkromatográfiásan és ^1H NMR spektroszkópiás módszerrel ellenőriztem.

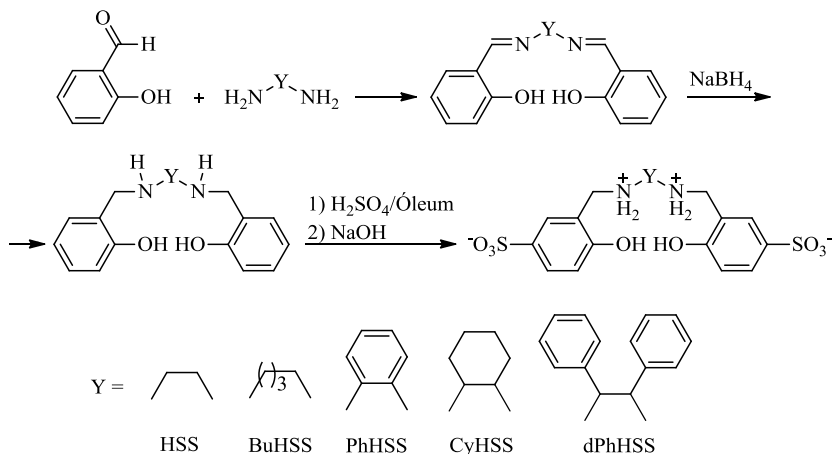
Az ^1H és ^{13}C NMR spektroszkópiás méréseket szobahőmérsékleten Bruker Avance 360 készüléken végeztem el. Az ESI-MS spektrumokat Bruker micrOTOFQ ESI-TOF tömegspektrométer segítségével vette fel Dr. Nagy Lajos a DE Alkalmazott Kémiai Tanszéken. Az elemanalíziseket Dr. Kiss Attila (DE Szerves Kémiai Tanszék) végezte el Elementar varioMicro cube (CHNS) készülékkel. A röntgenkristallográfiás méréseket Bruker-Nonius gyártmányú, MACH3 típusú négykörös egykristály diffraktométeren végezte el Dr. Bényei Attila (DE Fizikai Kémia Tanszék), $\text{Mo K}\alpha$ sugárzással, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, ω - módszerrel. A szerkezeteket a SIR-92 szoftver segítségével oldotta meg és az F^2 értékek felhasználásával a SHELX-97 programmal finomította Dr. Udvardy Antal (DE Fizikai Kémia Tanszék) segítségével. A gázkromatográfiás analízishez lángionizációs (FID) detektorral és automata mintaadagolóval ellátott Agilent 7890A típusú gázkromatográfot használtam. Az elválasztáshoz HP-5 típusú $30 \text{ m} \times 0,32 \text{ mm} \times 0,25 \text{ }\mu\text{m}$ kapilláris kolonnát és hőmérsékletprogramot alkalmaztam.

Rövidítések magyarázata

BuHSS	1,4-diaminobután hidat tartalmazó hidrogénezett szulfonált szalén ligandum
CyHSS	1,2-diaminociklohexán hidat tartalmazó hidrogénezett szulfonált szalén ligandum
DMF	dimetilformamid
dPhHSS	1,2-difenil-1,2-diaminoetán hidat tartalmazó hidrogénezett szulfonált szalén ligandum
ESI-MS	elektron spray ionizáció-tömegspektrometria
FID	lángionizációs detektor
HSS	hidrogénezett szulfonált szalén ligandum
NMR	magmágneses rezonancia spektroszkópia
[Pd(BuHSS)]	1,4-diaminobután hidat tartalmazó hidrogénezett szulfonált szalén palládium komplexe
[Pd(PhHSS)]	o-feniléndiamin hidat tartalmazó hidrogénezett szulfonált szalén palládium komplexe
[Pd(CyHSS)]	1,2-diaminociklohexán hidat tartalmazó hidrogénezett szulfonált szalén palládium komplexe
[Pd(dPhHSS)]	1,2-difenil-1,2-diaminoetán hidat tartalmazó hidrogénezett szulfonált szalén palládium komplexe
[Pd(HSS)]	hidrogénezett szulfonált szalén palládium komplexe
PhHSS	o-feniléndiamin hidat tartalmazó hidrogénezett szulfonált szalén ligandum
SDS	nátrium dodecil szulfát (vagy nátrium lauril szulfát)
TEA	trietyl-amin
THF	tetrahidrofurán
TOF	óránkénti katalitikus ciklusszám, turn over frequency, (átalakult szubsztrátum) / (katalizátor · reakcióidő); mol/(mol · óra)

Új tudományos eredmények

1. Öt szulfonált szalán típusú ligandumot állítottam elő az irodalomban még nem ismert, magasabb összkonverziót biztosító módszerrel (1. ábra).



1. ábra: Szalán ligandumok előállítása

Az öt ligandum közül négy új vegyület (BuHSS, PhHSS, CyHSS, dPhHSS). A szintézisút lényege, hogy először a szalán típusú ligandumot állítjuk elő szalicilaldehid és a megfelelő diamin kondenzációs reakciójában. A kapott termék szén-nitrogén kettős kötéseit nátrium-borohidriddel redukáljuk és a képződő szalánt óleum és kénsav elegyében, jeges hűtés alkalmazásával szulfonáljuk. A végtermék kinyeréséhez az oldat pH-ját 5-re kell állítani, így a ligandum szabad savi – ikerionos – formáját kapjuk. Ez kevésbé oldódik vízben, ellentétben a magasabb pH-n kialakuló nátrium sóval szemben, mely jól oldódik vízben és DMSO-ban egyaránt.

Összességében, az általam kidolgozott módszer egyszerűbb, és biztosítja a nagyobb összkonverzió elérését. A HSS előállítása során az irodalmi módszerrel csupán 7 %-os összkonverziót érhetünk el, azonban, még

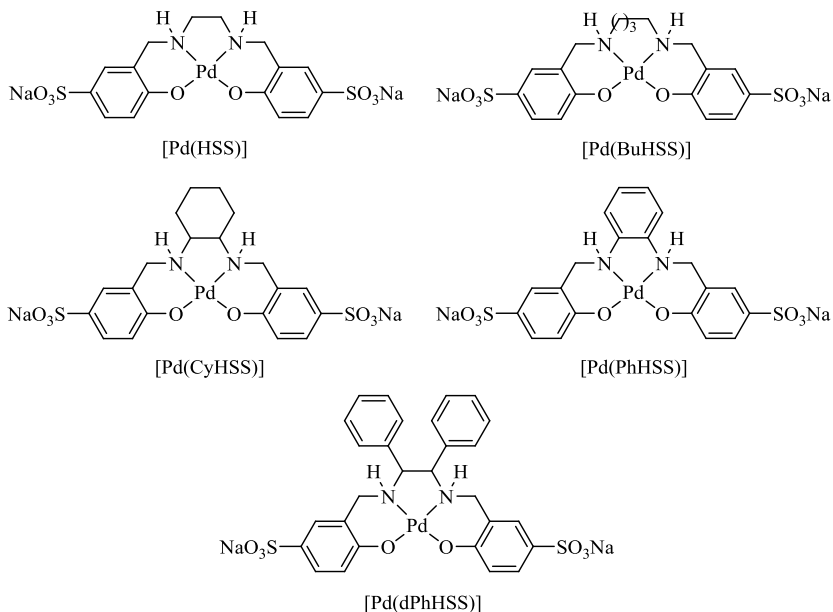
az alacsony kitermelésű szulfonálási lépés ellenére is ez 29 % az új módszer alkalmazásával (ha a megvásárolható szalénból indulunk ki).

Az előállított ligandumokat ^1H és ^{13}C NMR, illetve ESI-MS spektroszkópiával és elemanalízissel is jellemeztem. A HSS és BuHSS esetében a szerkezetüket egykristály röntgendiffrakcióval is meghatároztam.

2. Előállítottam és jellemeztem öt új, vízdoldható Pd(II)-szalán típusú katalizátort.

A Pd(II)-szulfoszalán komplexeket (2. ábra) ammónium-tetrakloropalladát és a megfelelő ligandum vizes oldatában ($\text{pH} = 7,5$) állítottam elő 10 órás kevertetéssel, $60\text{ }^\circ\text{C}$ hőmérsékleten. A Pd(II)-komplexek oldatból történő kinyerése egyszerűen kivitelezhető abszolút etanol hozzáadásával, majd a kivált anyag szűrésével. Ezen vegyületek sárga színű, szilárd anyagok, melyek oxigénre nem érzékenyek. Jól oldódnak vízben, DMSO-ban, de apoláris oldószerben nem. Vizes oldatuk hónapokig eláll a katalitikus aktivitás csökkenése nélkül.

A még $60\text{ }^\circ\text{C}$ hőmérsékleten is lassan végbemenő komplexképződés miatt direkt pH-potenciometriás módszerrel nem tudtam meghatározni a katalizátorok stabilitását. Azonban $\text{pH} > 6$ felett nem történt szemmel látható reakció hidrogénnel (pl.: fémkiválás, színváltozás), még 9 bar nyomást alkalmazva sem, valamint ^1H NMR spektroszkópiás módszerrel sem tudtam fémhidrid képződésére utaló jeleket megfigyelni. Alacsonyabb pH-t alkalmazva az oldatokban fémkiválás történt, ezért katalitikus kísérleteimet minden esetben $\text{pH} > 6$ kémhatású oldatokban végeztem.



2. ábra: Pd-szalán katalizátorok

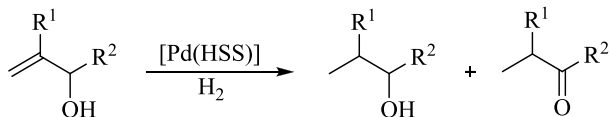
3. Megállapítottam, hogy a vízzoldható Pd(II)-szalán komplexek kiemelkedően aktív katalizátorai az allil-alkoholok hidrogénezésének és redoxi izomerizációjának.

A [Pd(HSS)] komplex stabilisnak pH > 6 esetén, akár 9 bar hidrogénnyomás alatt és 80 °C hőmérsékleten is. A katalizátort mind *in situ*, mind kinyert formában alkalmaztam a reakciókban és azt tapasztaltam, hogy mindkettő aktív allil-alkoholok hidrogénezési és redoxi izomerizációs reakciójában (1. táblázat).

Első kísérleteim során az *in situ* preparált katalizátor aktivitását vizsgáltam hét szubsztrátum átalakításában, melyek az allil-alkohol származékok homológ sorából kerültek kiválasztásra. A szénlánc

növekedésével az allil-alkoholok átalakulása is gyorsabbá vált (1. táblázat, 1-7 kísérlet). Ezért további kísérleteimhez az okt-1-én-3-olt választottam modellvegyületként.

1. táblázat: Allil-alkoholok hidrogénezése és redoxi izomerizációja^a



	Katalizátor	R ¹	R ²	Konverzió (%) ^b /TOF (h ⁻¹)			
				Hidrogénezés		Redoxi izomerizáció	
1	<i>in situ</i>	H	H	19 ^c	38	2 ^c	4
2	<i>in situ</i>	CH ₃	H	7 ^c	14	3 ^c	6
3	<i>in situ</i>	H	CH ₃	26 ^c	52	6 ^c	12
4	<i>in situ</i>	H	C ₂ H ₅	54 ^c	108	17 ^c	34
5	<i>in situ</i>	H	C ₃ H ₇	70	140	16	32
6	<i>in situ</i>	H	C ₄ H ₉	70	140	17	34
7	<i>in situ</i>	H	C ₅ H ₁₁	71	142	19	38
8	izolált + NaCl (1:1)	H	C ₅ H ₁₁	83	166	13	26
9	izolált + NaCl (1:10)	H	C ₅ H ₁₁	78	156	14	28
10	izolált ^d	H	C ₅ H ₁₁	74	296	26	104
11	<i>in situ</i> ^e	H	C ₅ H ₁₁	36	144	10	40
12	izolált ^f	H	C ₅ H ₁₁	65	1300	20	400
13	izolált ^g	H	C ₅ H ₁₁	79	1580	20	400

^aReakciókörülmények: 0,25·10⁻³ mol szubsztrátum, 1,25·10⁻⁶ mol katalizátor, 3 ml 0,2 M foszfát puffer pH = 6,05, 5 bar H₂, 1 óra, 80 °C. ^bA konverziót gázkromatográfiásan határoztam meg. ^cA konverziót ¹H NMR spektroszkópiával határoztam meg. ^d0,625·10⁻⁶ mol katalizátor. ^e1,25·10⁻⁷ mol katalizátor. ^f1,25·10⁻⁷ mol katalizátor, 9 bar H₂.

A szilárd formában előállított [Pd(HSS)] komplex aktivitása nagyobbak bizonyult. Ennek okát az *in situ* komplexképzés során melléktermékként keletkező sóban kerestem (1. táblázat, 8-9 kísérlet). Feltételezhető, hogy jó koordináló ligandumok – például a kloridion –

könnyedén elfoglalhatják a palládium üres koordinációs helyeit, ezzel inhibiálva a reakciót.

4. Megállapítottam az okt-1-én-3-ol átalakításának optimális reakciókörülményeit.

Eredményeim szerint a pH növelésével csökken a konverzió, mégpedig úgy, hogy a redoxi izomerizációs termék mennyisége egyre kisebb lett, míg a hidrogénezett termék szinte állandó konverzióértéket mutat.

A reakció alacsony hőmérsékleten lassan játszódik le, de ennek növelésével az átalakulás mértéke exponenciálisan nő, mivel ez mind a hidrogénezett, mind a redoxi izomerizált termék keletkezésének kedvez.

A nyomás emelésével nő a konverzió értéke is, melyhez az oktán-3-on képződése csak kis mértékben járult hozzá. A kísérletek során elért legmagasabb összesített TOF érték 1980 h^{-1} , amit 9 bar hidrogénnyomáson mértem.

A katalizátor mennyiségének változtatásával vizsgáltam a reakcióelegy összetételének alakulását, majd az időbeni lefutását is. $2000/1 = [\text{szubsztrátum}]/[\text{katalizátor}]$ arányt alkalmazva, 80°C hőmérsékleten, 1 bar hidrogénnyomás alatt a reakció 3 óra alatt 93 %-ban játszódik le.

Recirkulációs kísérleteim során azt tapasztaltam, hogy az első reakciót követően a katalizátor aktivitása nagyban csökkent, és a termékek egymáshoz viszonyított aránya is megváltozott, közel azonossá vált. Azonban katalizátor aktivitása az ötödik ciklust követően még mindig 40 %-a a kiinduló Pd(II)-komplexének.

Az előállított öt Pd(II)-szalán típusú komplex aktivitását a modellkatalizátorként használt [Pd(HSS)] optimalizált reakciókörülményei

között vettem össze (2. táblázat). Eredményeim alapján a [Pd(PhHSS)] katalizátor mutatta a legkiemelkedőbb aktivitást, ettől nem sokkal marad el a [Pd(CyHSS)], [Pd(dPhHSS)] és [Pd(BuHSS)] komplexek katalitikus aktivitása sem. Minden reakció esetében a hidrogénezett termék a főtermék, az oktán-3-on mennyisége pedig ennek fele-harmada.

2. táblázat: Okt-1-én-3-ol hidrogénezése/redoxi izomerizációja – Pd-szulfoszalán komplexek katalitikus aktivitásának összehasonlítása^a

	Katalizátor	Konverzió (%)		Összesített TOF (h ⁻¹)
		Hidrogénezés	Redoxi izomerizáció	
1	[Pd(HSS)]	42	26	680
2	[Pd(BuHSS)]	64	23	870
3	[Pd(CyHSS)]	74	21	950
4	[Pd(PhHSS)]	69	30	990
5	[Pd(dPhHSS)]	70	23	930

^aReakciókörülmények: $2,5 \cdot 10^{-7}$ mol katalizátor, $0,25 \cdot 10^{-3}$ mol szubsztrátum, 3 ml 0,2 M foszfát puffer pH = 6,05, 1 bar H₂, 80 °C, 60 perc.

5. Megállapítottam, hogy a Pd(II)-szalán komplexek katalitikusan aktívak vizes közegű rézmentes Sonogashira-kapcsolásban.

A jódbenzol fenilacetilénnel történő kapcsolását választottam modellreakcióként, katalizátorként pedig a [Pd(BuHSS)] komplexet alkalmaztam. Mivel a Pd(II)-szalán katalizátorok nem levegő érzékenyek, ezért aerob körülmények között végeztem a reakciókat.

A szerves és szervetlen bázisokat összehasonlítva az előbbieket segítik elő jobban a kapcsolat lejátszódását. A legnagyobb konverziót TEA alkalmazásával értem el. Megállapítottam, hogy a reakció kivitelezése során [szubsztrátum]/[TEA] = 1/4 arány alkalmazása szükséges. A

[szubsztrátum]/[katalizátor] arány vizsgálata során a legmagasabb TOF értéket 3000/1 aránynál értem el, amely 1620 h^{-1} (80°C , 30 perc reakcióidő). A CuI hozzáadása azonban inhibálta a katalizátort. A kapcsolási reakció akár alacsony, 40°C hőmérsékleten is lejátszódhat, a 120°C hőmérsékleten elért óránkénti katalitikus ciklusszám értéke pedig 2190 h^{-1} jódbenzol és fenilacetilén reakciója során. A fázistranszfer katalizátor alkalmazása nem emelte jelentősen a reakciósebességet (a legmagasabb elért konverzió 76 %, SDS nélkül 66 % volt). Vízrel elegyedő segédoldószer, THF hozzáadása nagyban csökkentette az átalakulás mértékét. $3000/1 = [\text{szubsztrátum}]/[\text{katalizátor}]$ arány mellett, 80°C hőmérsékleten, fázistranszfer katalizátor és vízrel elegyedő szerves oldószer nélkül a reakció 4 óra alatt csaknem teljes mértékben lejátszódik (97 %). A $[\text{Pd}(\text{BuHSS})]$ komplex újrafelhasználhatóságát vizsgáltam négy cikluson keresztül. Aktivitáscsökkenést figyeltem meg, azonban az utolsó ciklus végére az óránkénti katalitikus ciklusszám értéke még így is 330 h^{-1} .

A Pd(II)-szalán komplexek aktivitását a 4. táblázatban vetettem össze: $[\text{Pd}(\text{BuHSS})]$, $[\text{Pd}(\text{CyHSS})]$ és $[\text{Pd}(\text{dPhHSS})]$ katalizátorok aktivitása közel azonos, ezektől azonban elmarad a $[\text{Pd}(\text{HSS})]$ és $[\text{Pd}(\text{PhHSS})]$.

4. táblázat: Jódbenzol és fenilacetilén kapcsolása – Pd-szulfoszalán komplexek aktivitásának összehasonlítása^a

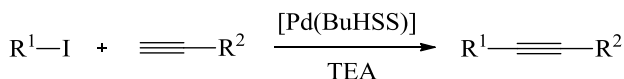
$$\text{Ph-C}\equiv\text{CH} + \text{I-Ph} \xrightarrow[\text{bázis}]{[\text{Pd}]} \text{Ph-C}\equiv\text{CH-Ph}$$

	Katalizátor	Konverzió (%)	TOF (h^{-1})
1	$[\text{Pd}(\text{HSS})]$	46	1380
2	$[\text{Pd}(\text{BuHSS})]$	51	1530
3	$[\text{Pd}(\text{CyHSS})]$	55	1650
4	$[\text{Pd}(\text{PhHSS})]$	33	990
5	$[\text{Pd}(\text{dPhHSS})]$	54	1620

^aReakciókörülmények: $1,67 \cdot 10^{-7}$ mol katalizátor, $5 \cdot 10^{-4}$ mol jódbenzol, $7,5 \cdot 10^{-4}$ mol fenilacetilén, $2 \cdot 10^{-3}$ mol Et_3N , 3 ml víz, 80°C , 1 óra.

6. Feltérképeztem a Pd-szulfoszalán komplexek által katalizált Sonogashira-kapcsolás alkalmazhatóságának körét (5. táblázat).

5. táblázat: Különböző halogén származékok kapcsolása terminális acetilénekkel^a



	Halogénszármazék	Terminális acetilén	Konverzió (%)
1	jódbenzol	fenilacetilén	51
2	jódbenzol	4-etinil-anizol	60
3	jódbenzol	propargil-alkohol	60 ^b
4	jódbenzol	4-etinil-piridin	15 ^b
5	jódbenzol	4-etinil-toluol	25
6	jódbenzol	1-bróm-4-etinilbenzol	59
7	4-jódanizol	fenilacetilén	35
8	4-jódanilin	fenilacetilén	34
9	1-jód-4-nitrobenzol	fenilacetilén	87
10	1-bróm-4-jódbenzol	fenilacetilén	93
11	2,4-difluoro-jódbenzol	fenilacetilén	37
12	pentafluoro-jódbenzol	fenilacetilén	42 ^b
13	2-jódpiridin	fenilacetilén	36 ^b
14	brómbenzol	fenilacetilén	64 ^c
15	4-brómanizol	fenilacetilén	46 ^c
16	1,2-dibrómbenzol	fenilacetilén	86 ^c
17	1,3-dibrómbenzol	fenilacetilén	89 ^c
18	1,4-dibrómbenzol	fenilacetilén	85 ^c
19	1-klór-4-brómbenzol	fenilacetilén	66 ^c
20	1-brómnaftalin	fenilacetilén	16 ^c
21	klórbenzol	fenilacetilén	22 ^d
22	1,2-diklórbenzol	fenilacetilén	69 ^d

^aReakciókörülmények: $1,67 \cdot 10^{-7}$ mol [Pd(BuHSS)], $5 \cdot 10^{-4}$ mol halogén származék, $7,5 \cdot 10^{-4}$ mol terminális acetilén, $2 \cdot 10^{-3}$ mol Et₃N, 3 ml víz, 80 °C, 1 óra. ^b6 óra. ^c $1 \cdot 10^{-6}$ mol [Pd(BuHSS)], 20 óra. ^d $5 \cdot 10^{-6}$ mol [Pd(BuHSS)], 20 óra.

Az eredmények alapján általánosan levonható konklúzió az, hogy a halogénvegyület esetében az elektronküldő csoportok csökkentik, míg az

elektronszívó csoportok növelik a reakciók sebességét azáltal, hogy erősítik vagy gyengítik az aromás szénatom és a halogénatom közötti kötést. Ezen felül minden esetben jelentős mértékben csökkent a reakciósebesség (összevetve a modellreakcióként alkalmazott fenilacetilén és jódbenzol kapcsolásával) akkor, amikor valamelyik reakciópartner heteroatomot tartalmazott. Ezek közül nagyobb konverziót értem el abban az esetben, amikor a halogén szubsztituált, heteroatomot tartalmazó aromás vegyület kapcsolását végeztem el fenilacetilénnel.

Általánosságban elmondható, hogy nagyobb katalizátor koncentráció alkalmazásával (0,5–1,0 mol%) a bróm- és klórszármazékok reakciói is végrehajthatók a [Pd(BuHSS)] komplex alkalmazásával. A dibróm származékok kapcsolása során kitűnő konverzió értékeket értem el 20 óra reakcióidő alatt. Mint ahogyan a jódszármazékok esetében is, a reakciósebesség csökkent 1-brómnaftalin és 4-brómanizol kapcsolása során, összevetve a brómbenzol – fenilacetilén rendszerrel. Klórbenzol és fenilacetilén kapcsolása során 20 óra reakcióidő alatt 22 % konverziót értem el. Meglepő viszont, hogy az 1,2-diklórbenzol fenilacetilénnel való kapcsolása során a konverzió 69 %-ra nőtt, mely háromszoros sebességnövekedést jelent a monoszubsztituált klórszármazékkal szemben.

7. Kidolgoztam egy új, „zöld” eljárást a Sonogashira-kapcsolás során képződő termékek kinyerésére.

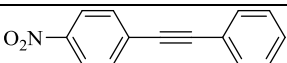
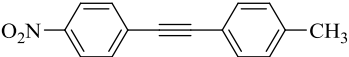
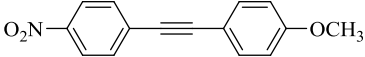
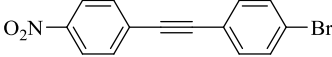
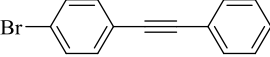
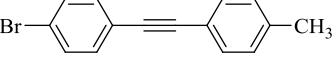
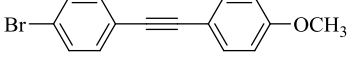
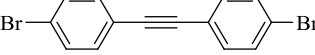
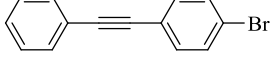
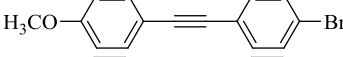
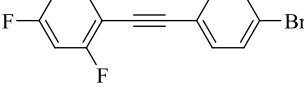
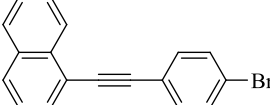
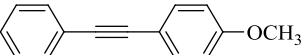
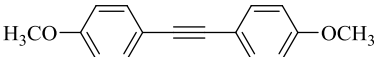
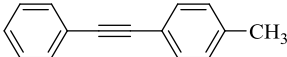
A Sonogashira kapcsolások termékei az alkalmazott kétfázisú reakcióelegyben rendszerint oldatban maradnak az acetilén felesleg és a trietil amin hatására. Sztöchiometrikus ([aril-halogenid]/[terminális acetilén] = 1/1) kapcsolások során a reakciósebesség kisebb, mint amikor az alkint

feleslegben alkalmazzuk. Ezért, hogy a 100 % konverziót elérjem, kísérleteim során hosszabb reakcióidőt alkalmaztam, ezeket nem optimalizáltam (6. táblázat). Aril-jodidok és terminális acetilének különböző kombinációjával végeztem el kísérleteimet, 3000/1 vagy 1000/1 = [szubsztrátum]/[katalizátor] arányt alkalmazva, 80 °C hőmérsékleten, TEA bázis jelenlétében. Ilyen módon számos difenilacetilén származékot állítottam elő kitűnő kitermeléssel (6. táblázat). A reakcióelegyek feldolgozása során elengedhetetlennek bizonyult a reakcióelegyek alapos hűtése. Ezt követően a megszilárdult termékek egyszerű szűréssel izolálhatóvá váltak, melyet vízzel átmosva analitikai tisztaságú difenilacetilén származékokhoz jutottam.

A Sonogashira kapcsolási reakció során alkalmazott trietil-amin is helyettesíthető kevésbé toxikus szerves bázissal a katalitikus aktivitás csökkenése árán. Ebből a célból a szerves bázisok közül a legmagasabb konverziót biztosító KOH-ot alkalmaztam, mely kisebb reakciósebességet biztosított, így a katalizátor mennyiségének emelésével (1 mol% Pd-komplex) kívántam ezt a csökkenést kompenzálni. Ilyen módon elvégezve a kísérleteket még 24 óra reakcióidő alatt sem ment végbe a kapcsolás, a termékek pedig olyannyira megszilárdultak a reakcióelegyen, hogy azok eltávolítása a mágneses keverőbotról szinte lehetetlennek bizonyult, csak szerves oldószerrel történő oldás volt az egyetlen járható út. Ennek elkerülése érdekében felületaktív anyagot, SDS-t adtam a reakcióelegyekhez. Így a termékek szűrhetővé váltak, azonban alapos vízzel történő mosás vált szükségessé a fázistranszfer katalizátor eltávolításának érdekében.

6. táblázat: Aril-jodidok és terminális-acetilének Sonogashira-kapcsolása^a

$$\text{Ar}^1\text{--I} + \text{---Ar}^2 \xrightarrow[\text{TEA}]{[\text{Pd}(\text{BuHSS})]} \text{Ar}^1\text{---Ar}^2$$

	Termék	Reakcióidő (óra)	Izolált kitermelés (%)
1		4	97
2		12	98
3		12	97
4		6	99
5		8	88
6		12	95
7		12	93
8		12	89
9		6	90
10		12	88
11		12	85 ^b
12		12	89 ^b
13		12	96 ^b
14		12	91 ^b
15		12	87 ^b

^aReakciókörülmények: $3,34 \cdot 10^{-7}$ mol $[\text{Pd}(\text{BuHSS})]$, $1 \cdot 10^{-4}$ mol aril-halogenid, $1 \cdot 10^{-4}$ mol terminális acetilén, $4 \cdot 10^{-3}$ mol Et_3N , 3 ml víz, 80 °C. ^b $1 \cdot 10^{-6}$ mol $[\text{Pd}(\text{BuHSS})]$.

Publikációs lista

Az értekezés témájához kapcsolódó közlemények:

[2] Krisztina Voronova, Levente Homolya, Antal Udvardy, Attila C. Bényei, Ferenc Joó: Facile Copper-free Sonogashira Coupling Reactions in Water and in the Presence of Air Catalyzed by Novel Pd-Tetrahydrosalen-Type Complexes. Efficient Greening of the Procedure, *ChemSusChem*, DOI: 10.1002/cssc.201402147.

(IF: 7.475)

[1] Krisztina Voronova, Mihály Purgel, Antal Udvardy, Attila C. Bényei, Ágnes Kathó, Ferenc Joó: Hydrogenation and Redox Isomerization of Allylic Alcohols Catalyzed by a New Water-Soluble Pd-Tetrahydrosalen Complex, *Organometallics*, **2013**, 32, 4391–4401.

(IF: 4.145)

Az értekezés témájához kapcsolódó előadások és posztetek:

[13] Voronova Krisztina, Bunda Szilvia, Joó Ferenc: Vízoldható Pd-tetrahidroszalén katalizátorok alkalmazása Suzuki kapcsolási reakciókban, *XXXVI. Kémiai Előadói Napok*, 2013.10.28–30, Szeged, Magyarország (előadás).

[12] Krisztina Voronova, Levente Homolya, Szilvia Bunda, Antal Udvardy, Attila C. Bényei, Ferenc Joó: New Pd-salan complexes as efficient catalysts for Sonogashira coupling in water, *EuCheMS Conference on Organometallic Chemistry*, 2013.06.30–07.04, St Andrews, Skócia (poszter).

[11] Voronova Krisztina, Homolya Levente, Szilvia Bunda, Ferenc Joó: Pd-szalán katalizátorok alkalmazása vizes közegű keresztkecsolási reakciókban, *47. Komplexkémiai Kollokvium*, 2013.05.29–31, Mátraháza, Magyarország (előadás).

[10] Voronova Kristina, Homolya Levente, Joó Ferenc: Foszfín- és rézmentes Sonogashira kecsolás vízóldható Pd-szalán komplexekkel, *XXXV. Kémiai Előadói Napok*, 2012.10.29–31, Szeged, Magyarország (előadás).

[9] Purgel Mihály, Joó Ferenc, Voronova Kristina: A palládium(II)-szulfoszalán – hex-1-én-3-ol rendszer vizsgálata DFT módszerrel, *MTA Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottság*, 2012.10.25–26, Gyöngyöstarján, Magyarország (előadás).

[8] Purgel Mihály, Joó Ferenc, Voronova Kristina: A palládium(II)-szulfoszalán – hex-1-én-3-ol rendszer vizsgálata DFT módszerrel, *MTA Anyag- és Molekulaszerkezeti Munkabizottság*, 2012.10.12–14, Apáti-pusztá, Magyarország (előadás).

[7] Ferenc Joó, Csilla Czégéni, Gábor Papp, Henrietta Horváth, Kristina Voronova, Antal Udvardy, Ágnes Kathó: Organometallic catalysis in water: an old wine in new bottle? *XXV. International Conference on Organometallic Chemistry*, 2012.09.02–07, Lisszabon, Portugália (előadás).

[6] Voronova Kristina, Joó Ferenc: Synthesis and catalytic activity of a water-soluble Pd-salan complex, *46. Komplexkémiai Kollokvium*, 2012.05.21–23, Mátrafüred, Magyarország (előadás).

[5] Voronova Kristina, Joó Ferenc: Redukált szulfoszalén ligandum vízoldható Pd-komplexének előállítása és katalitikus aktivitásának vizsgálata, *XXXIV. Kémiai Előadói Napok*, 2011.11.02–04, Szeged, Magyarország (előadás).

[4] Kathó Ágnes, Bertók Ágnes, Udvardy Antal, Szatmári Imre, Papp Gábor, Torma Krisztián, Susmit Basu, Voronova Kristina, Horváth H. Henrietta, Ambróz Almási, Czégéni Csilla Enikő, Ösz Katalin, Horváth Henrietta, Csajbók Éva, Joó Ferenc: Klórozott szénhidrogének redukív dehalogénezése, *MKE 1. Nemzeti Konferencia*, 2011.05.22–25, Sopron, Magyarország (előadás).

[3] Voronova Kristina, Joó Ferenc: Vízoldható Rh- és Ni-szulfoszalén komplexek katalitikus aktivitásának vizsgálata hidrogénezési reakciókban, *45. Komplexkémiai Kollokvium*, 2010.05.26–28, Mátraháza, Magyarország (előadás).

[2] Voronova Kristina, Joó Ferenc: Vízoldható komplexek előállítása és katalitikus aktivitásának vizsgálata, *VI. Kárpátaljai Tudományos Diákköri Konferencia*, 2010.05.20, Uzhgorod (Ungvár), Ukrajna (előadás).

[1] Voronova Kristina, Joó Ferenc: A szulfonált szalén ligandum ródiummal alkotott komplexének vizsgálata, *Fiatal Kárpátaljai Magyar Kutatók VII. Konferenciája*, 2010.05.15, Beregovo (Beregszász), Ukrajna (előadás).