



Vízoldható foszfint tartalmazó ródium- és ruténium- katalizátorok működési mechanizmusának vizsgálata

Doktori (PhD) értekezés tézisei

Kovács Gábor

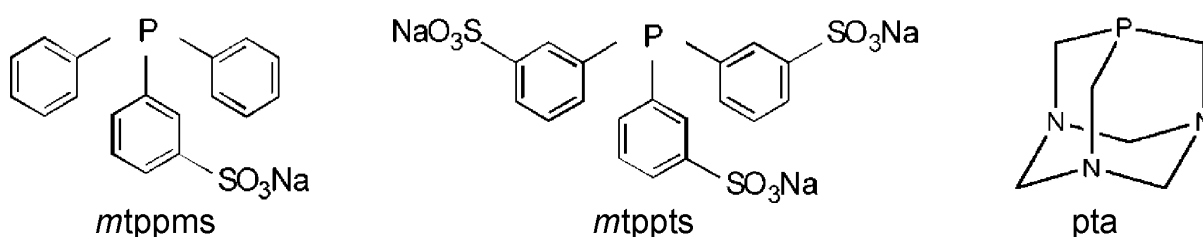
Debreceni Egyetem
Természettudományi Kar
Debrecen, 2005

1. Bevezetés és célkitűzések

Az elmúlt évtizedekben a homogén katalitikus eljárások között egyre nagyobb érdeklődésre tett szert a vizes közegű fémorganikus katalízis. Ennek talán a legfontosabb oka, hogy a víz egyrészt olcsó és könnyen hozzáférhető oldószer, másrészt alkalmazása jóval kisebb környezeti kockázatot jelent, mint a szerves oldószereké.

A Debreceni Egyetem Fizikai Kémiai Tanszékén több évtizede folynak vizsgálatok a vízdoldható ródium- és ruténiumtartalmú foszfinkomplexek hidrogénezési reakcióival kapcsolatban, melyekhez szorosan illeszkednek a doktori értekezésem alapjául szolgáló kutatások is. Két konkrét reakció vizsgálatán keresztül próbáltam ezen komplexek katalitikus viselkedését tanulmányozni. A vizsgálatok során kísérleti (elsősorban NMR-spektroszkópiás) és kvantumkémiai módszereket alkalmaztam.

A platinacsoport fémeinek nagy számú vízdoldható foszfinnal előállított komplexe ismert. Ezek közül is az egyik leginkább tanulmányozott csoport a szulfonált aromás foszfinok családja. Az ilyen foszfinok könnyen előállíthatóak, általában rendkívül stabilak és igen széles pH-tartományban jól oldódnak vízben. Ezek közül a legrészletesebben a *mtpms* = *meta*-szulfonátofenil-difenilfoszfin és a *mtppts* = *tris*-(*meta*-szulfonátofenil)-foszfin ligandumok komplexeit vizsgáltuk, melyek szerkezete az 1. ábrán látható. A szulfonált aromás foszfinok mellett az alifás vízdoldható foszfinok komplexeinek katalitikus viselkedését is hosszú ideje tanulmányozzák tanszékünkön. Ezek egyik érdekes képviselője a *pta* = 1,3,5-triaza-7-foszfadamantán.



1. ábra Az alkalmazott ligandumok

A korábbi kutatások során számos esetben észlelték, hogy a fenti ligandumok ródium- és ruténiumkomplexeivel történő hidrogénezés közben a redukálendő szubsztrátumba különböző izotóparánnyal épült be hidrogén illetve deutérium. Az izotópbeépülés mértéke függ a katalizátortól, a szubsztrátumtól, az alkalmazott gáz/oldószer pártól (pl. $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2$ vagy $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2$) illetve az oldat pH-jától. PhD munkám egyik célkitűzése az volt, hogy megvizsgáljam, az egyes katalizátorok milyen mértékben katalizálják a H/D izotópcserét az

oldat és a gázfázis között (1-2. egyenlet), valamint felderítsem mi a lehetséges mechanizmusa ennek az izotópcserének. A mechanizmus részletes vizsgálatára spektroszkópiás és kvantumkémiai módszereket alkalmaztam.



Szintén hosszú időre nyúlik vissza tanszékünkön a CO₂ vizes közegű redukciójának tanulmányozása. A CO₂-redukció igen nagy jelentőséggel bír, hiszen ez a folyamat kiindulópont lehet a szén-dioxid C1-építőelemként való felhasználásához, amely új alapokon nyugvó szerves szintézisek megvalósítását tenné lehetővé. Másrészt a túlzott emberi CO₂-kibocsátás felelős a káros mértékű üvegházhatásért, így ezen CO₂ felhasználása környezetvédelmi szempontokból is jelentős lehet.

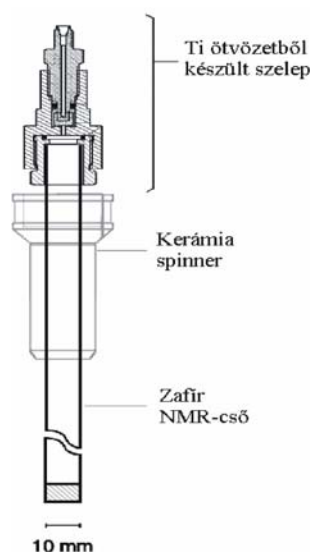
Kutatócsoportunkban már történtek vizsgálatok CO₂ vizes oldatban történő hidrogénezésével kapcsolatban. Az elsősorban [$\{\text{RuCl}_2(\text{mtpms})_2\}_2$] katalizátorral végzett kísérletek azt mutatták, hogy míg a katalizátor savas közegben igen kismértékű aktivitást mutat a CO₂ hidrogénezésében, 8-as pH körül a reakciósebesség jelentősen megnőtt. Mivel ezen a pH-n az oldott CO₂ nagyrészt HCO₃⁻ anion formájában van jelen, az eredmények azt sugallták, hogy ezekben a vizes rendszerekben a HCO₃⁻ jóval aktívabb szubsztrátum lehet a CO₂-nál, és a redukció termékeként formiát keletkezik (3. egyenlet).



Mivel a kísérleti vizsgálatok révén nem sikerült a hidrogénkarbonát-redukció közttermékeit azonosítani, ezért célom az volt, hogy a reakciómechanizmus felderítését kvantumkémiai számítások segítségével végezzem el.

2. Alkalmazott kísérleti és elméleti módszerek

A H/D izotópcseré kísérleti vizsgálata során NMR-spektroszkópiát alkalmaztam. A közepes nyomáson végzett kísérleteket a 2. ábrán látható, 10 mm átmérőjű, 120 barig nyomásálló zafír NMR-csőben végeztem el, ahol az oldat feletti hidrogénnyomás minden esetben 20 bar volt. Az NMR-csőveket termosztált körülmények között rázattam 300 min^{-1} frekvenciával a hidrogén gáz folyamatos beoldódása érdekében, majd adott időközönként *in situ* ^1H illetve ^2H -NMR méréseket végeztem.



2. ábra Nyomásálló NMR-cső metszetképe

A számításokhoz a sűrűségfunkcionál-elméletet (DFT) alkalmaztam. A katalizátorok modellezése során a nagy térkitöltésű aromás foszfinokat a legtöbb esetben PMe_3 ligandumokkal helyettesítettem.

A számításokat egy kivételtől eltekintve a B3LYP/SDDP szinten végeztem el a Gaussian 98 illetve Gaussian 03 programcsomagok segítségével, ahol B3LYP az alkalmazott hibrid funkcionált jelenti, míg az SDDP a báziskészletet, amely a Stuttgart-Dresden elnevezésű relativisztikus pszeudopotenciált alkalmazza a fématomra, míg Dunning/Huzinaga dupla-zéta polarizációs bázist többi atomra. Egy esetben az ADF 2004.01 programcsomagot is alkalmaztam.

Az oldószermolekulákat kisméretű (3-5 molekulából álló) vízklaszterekkel modelleztem, míg a tömbfázisú oldószerek a reakció energetikájára gyakorolt hatását is próbáltam megbecsülni a polarizálható kontinuum-modell (PCM) alkalmazásával.

3. Új tudományos eredmények

I: Kimutattam, hogy a vizsgált ródium- és ruténiumtartalmú komplexek mindegyike aktív az oldószer és gázfázis közötti H/D-izotópcserében.

Nagynyomású NMR-spektroszkópiás vizsgálatok segítségével kimutattam, hogy a tanulmányozott komplexek mindegyike katalizálja H₂ és D₂O közötti izotópcserét (1. táblázat), míg a [RhCl(*mtpms*)₃] példáján bemutattam, hogy a D₂ és H₂O közötti izotópcserében is hasonló aktivitást kapunk.

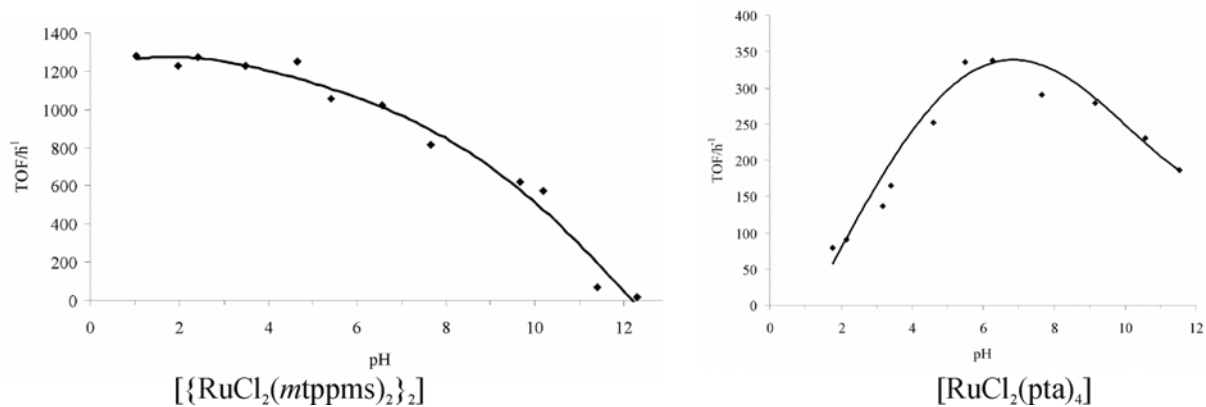
Katalizátor	pH	T (°C)	TOF _{max} (h ⁻¹)
[RuCl ₂ (<i>pta</i>) ₄]	5,5	25	8,5
[RuCl ₂ (<i>pta</i>) ₄]	5,5	70	338
[RhCl(<i>pta</i>) ₃]	5,2	70	908
[{RuCl ₂ (<i>mtpms</i>) ₂ } ₂]	2,5	25	1250
[RhCl(<i>mtpms</i>) ₃]	2,5	25	800
[RhCl(<i>mtppts</i>) ₃]	6,5	25	989

1. táblázat Különböző ródium(I) és ruténium(II)-tartalmú komplexek katalitikus aktivitása D₂O és H₂ között végbemenő H/D csere katalízisében

Az eredmények azt is mutatják, hogy az aromás foszfinokat tartalmazó ródium- és ruténiumkomplexek kb. 100-szor aktívabbak a H/D cserében azonos körülmények között, mint az alifás *pta* ligandumot tartalmazó komplexek.

II. Kimutattam, hogy más hidrogénezési folyamatokhoz hasonlóan, a pH befolyásolja a katalizátorok aktivitását a H/D cserében is.

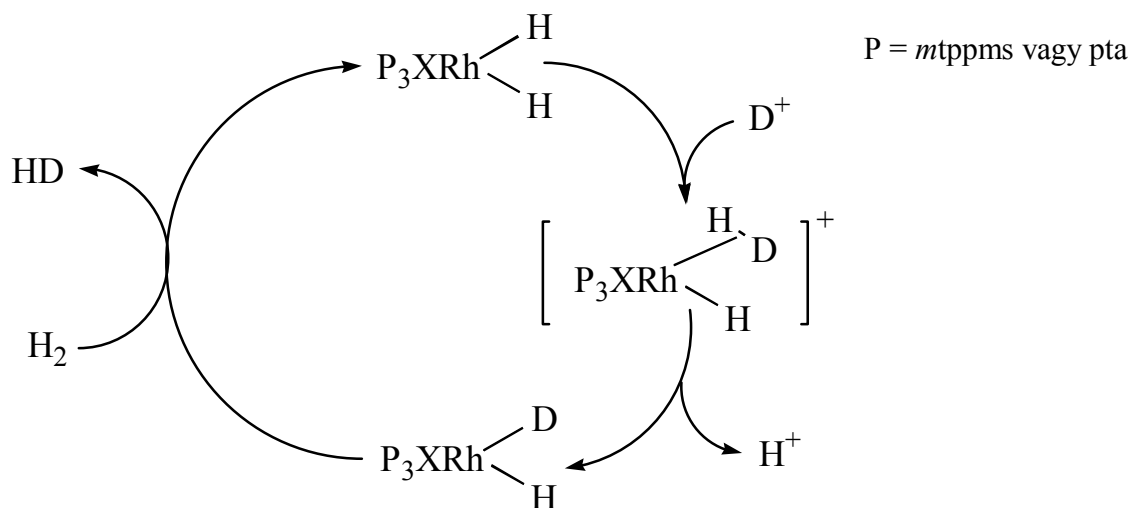
Mindegyik katalizátor esetében csökkenő aktivitást tapasztaltam bázikus közegben (3. ábra). Ennek alapján feltételeztem, hogy az oxóniumionok kulcsszerepet töltenek be a cserefolyamat során azáltal, hogy a csere a katalitikusan aktív hidridek protonálásán keresztül megy végbe. A *pta* ligandumot tartalmazó komplexek esetében savas közegben is csökkenő katalitikus aktivitást tapasztaltam, melyet a ligandum protonálódásával magyaráztam.



3. ábra Különböző Ru-komplexek által katalizált H/D csere sebessége a pH függvényében

III. A kísérleti eredmények alapján mechanizmust javasoltam a H/D cserére.

Az alapján, hogy a katalitikus aktivitás minden komplex esetében csökkenő értéket mutatott bázikus közegben, olyan mechanizmust javasoltam (4. ábra), melynek kulcslépése, a katalitikusan aktív hidrid protonálódása (D_3O^+ ionnal), aminek révén egy η^2 -HD-komplex jön létre. A η^2 -HD-t tartalmazó komplexet azonban kísérletileg nem sikerült detektálni, ezért kvantumkémiai számításokat végeztem el a feltételezett mechanizmus bizonyítására.

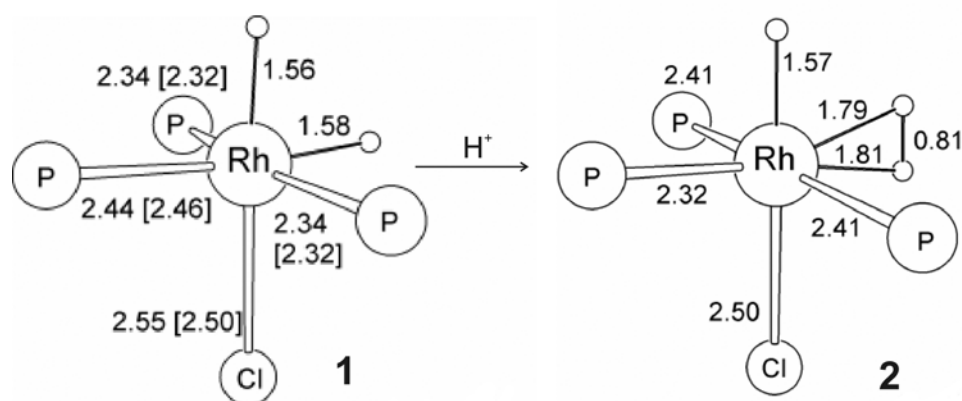


4. ábra A $[\text{RhXP}_3]$ típusú komplexek által katalizált H/D csere javasolt mechanizmusa

IV. Sűrűségfunktional-elmélet alkalmazásával számításokat végeztem, melyek megerősítették a kísérletek alapján feltételezett mechanizmust.

IV/1. Modellszámítások (PMe_3 modell foszfin) segítségével kimutattam, hogy a hidrid protonálásával keletkező η^2 -dihidrogén komplex stabilis.

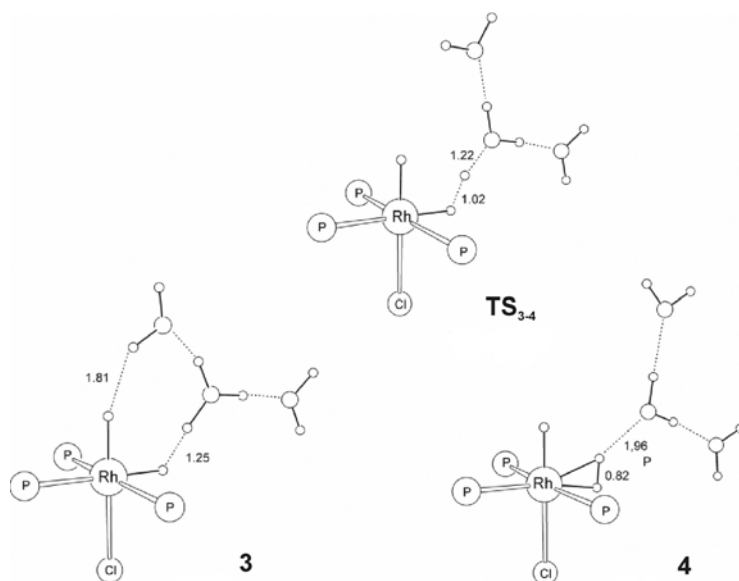
Tanulmányoztam a modellként alkalmazott $[\text{RhH}_2\text{Cl}(\text{PMe}_3)_3]$ komplex legstabilisabb izomerjének a *cisz-mer*- $[\text{RhH}_2\text{Cl}(\text{PMe}_3)_3]$ (1) protonálását. A számítások kimutatták, hogy a legkedvezőbb a foszfinnal *transz* helyzetben lévő hidrid protonálása, mely során $[\text{RhH}(\text{H}_2)\text{Cl}(\text{PMe}_3)_3]^+$ (2) kationos dihidrogén-komplex keletkezik.



5. ábra *cisz-mer*- $[\text{RhH}_2\text{Cl}(\text{PMe}_3)_3]$ és $[\text{RhH}(\text{H}_2)\text{Cl}(\text{PMe}_3)_3]^+$ optimált szerkezete

IV/2. A protonálás folyamatát eredményesen modelleztem kisméretű vízklaszterek ($[(\text{H}_3\text{O})(\text{H}_2\text{O})_n]^+$, ahol $n=2$ ill. 4) segítségével.

A savas vizes oldatban történő protonálás modellezésére $[(\text{H}_3\text{O})(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ klasztereket alkalmaztam, hiszen egy H_3O^+ túlzottan savas karakterű, nem reprezentálja reálisan az oldatban jelenlévő protonáló részecskét. A $[(\text{H}_3\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ ionokat, mint protonforrást alkalmazó modell segítségével megállapítottam, hogy a protonálás egyrészt termodinamikailag megengedett, másrészt a protonálást leíró átmeneti állapot (TS_{3-4}) kis energiagáttal jellemezhető (6.ábra). Az alacsony energiagát összhangban van azzal, hogy a H/D cserét ezen komplexek már szobahőmérsékleten is nagy aktivitással katalizálják.

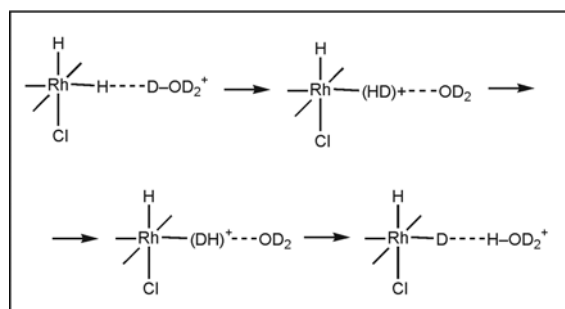


6. ábra $[\text{RhH}_2\text{Cl}(\text{PMe}_3)_3]$ és $[(\text{H}_3\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ kölcsönhatását leíró szerkezetek

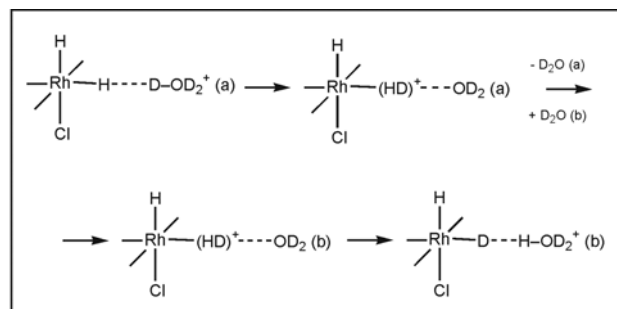
A számítások igazolták, hogy a modell további szisztematikus bővítése, azaz $[(\text{H}_3\text{O})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ alkalmazása nem befolyásolja jelentős mértékben a kapott energetikát.

IV/3. Két különböző lehetséges mechanizmust javasoltam a cserefolyamatra, amelyek közül az egyikben azonos, a másikban különböző a protondonor és akceptor vízmolekula.

A számítások alapján két lehetséges mechanizmus adódott a cserefolyamatra. Az egyik lehetőség, hogy ugyanaz a vízmolekula vesz részt a protonálás és deprotonálás lépésében is (7. ábra). Ehhez a folyamathoz a protonálás révén keletkezett $\eta^2\text{-H}_2$ ligandum gyors rotációja szükséges, amelyről kimutattam, hogy az alacsony rotációs gát révén valóban gyorsan végbemehet. A másik lehetőség két különböző vízmolekula részvétele a folyamatban (8. ábra), mely a számítások alapján szintén kedvező energetikával történhet az oldatban.



7. ábra A H/D csere mechanizmusa I.



8. ábra A H/D csere mechanizmusa II.

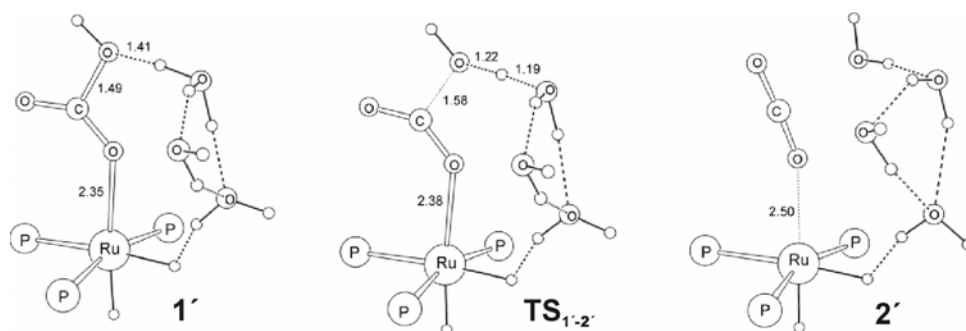
V. Sűrűségfunkcionál-elmélet alkalmazásával mechanizmust javasoltam HCO_3^- vizes oldatban, $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ katalizátorral történő redukciójára.

V/1. Számításaim alapján nem 100valószínű, hogy a HCO_3^- oldat pH-ján keletkező, korábban kimutatott $\text{cisz-}[\text{RuH}_2(\text{mtppps})_4]$ az aktív katalizátor, ehelyett egy foszfin ligandum disszociációjával keletkező, három koordinált foszfin tartalmazó részecske az aktív.

A számítások alapján a 4 foszfin tartalmazó $\text{cisz-}[\text{RuH}_2(\text{mtppps})_4]$ részecske nem valószínűsíthető, mint aktív katalizátor. Ezt egyrészt a $\text{cisz-}[\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4]$ modell zsúfolt térszerkezete, másrészt a PMe_3 modell ligandumot tartalmazó $\text{cisz-}[\text{RuH}_2(\text{PMe}_3)_4]$ és HCO_3^- közötti közvetlen reakció magas energiagátja mutatja. Ezek alapján az egyik foszfin disszociációját feltételeztem, így a modellszámítások során a $\text{cisz-}[\text{RuH}_2(\text{PMe}_3)_3]$ -t tekintettem az aktív katalizátornak.

V/2. Megállapítottam, hogy a HCO_3^- koordinációjával, majd azt követő protonálásával egy koordinált CO_2 -ot tartalmazó komplex képződhet, amely CO_2 a fém-hidrid kötésbe beékelődik. A katalizátornak a keletkező formiato-komplexből történő regenerálását a szerves oldószerekben korábban feltételezettől teljesen eltérő mechanizmussal írtam le.

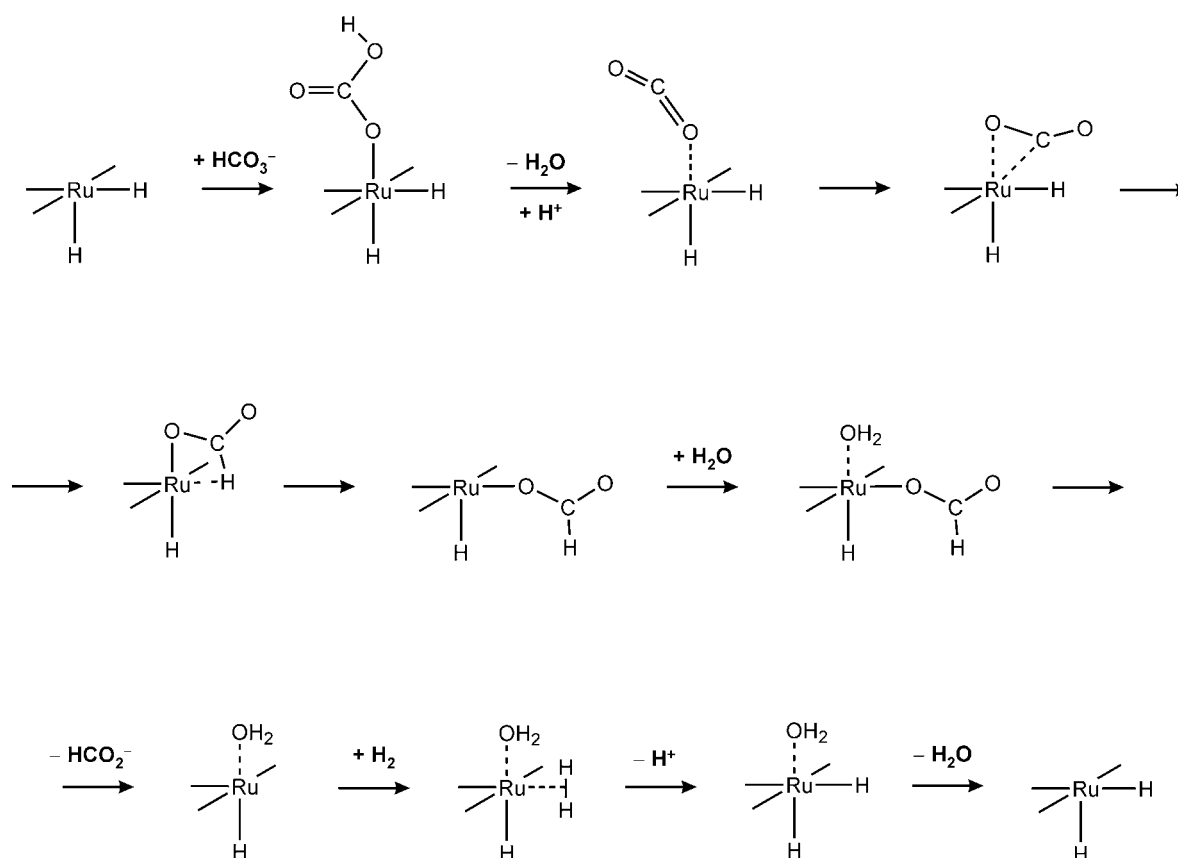
A feltételezett mechanizmus szerint a $\text{cisz-}[\text{RuH}_2(\text{PMe}_3)_3]$ komplexhez a HCO_3^- koordinálódik, a HCO_3^- szénatomjára történő hidridtranszfer azonban magas energiagáttal írható le. Alternatív lehetőségként így a koordinált HCO_3^- OH-jának protonálása történhet, majd ezt követően vízkilépéssel gyengén koordinált CO_2 -t tartalmazó komplex keletkezik. A protontranszfer folyamatok modellezésére ebben az esetben is a H/D cserénél korábban tesztelt trimer (három vízből álló) klasztereket alkalmaztam.



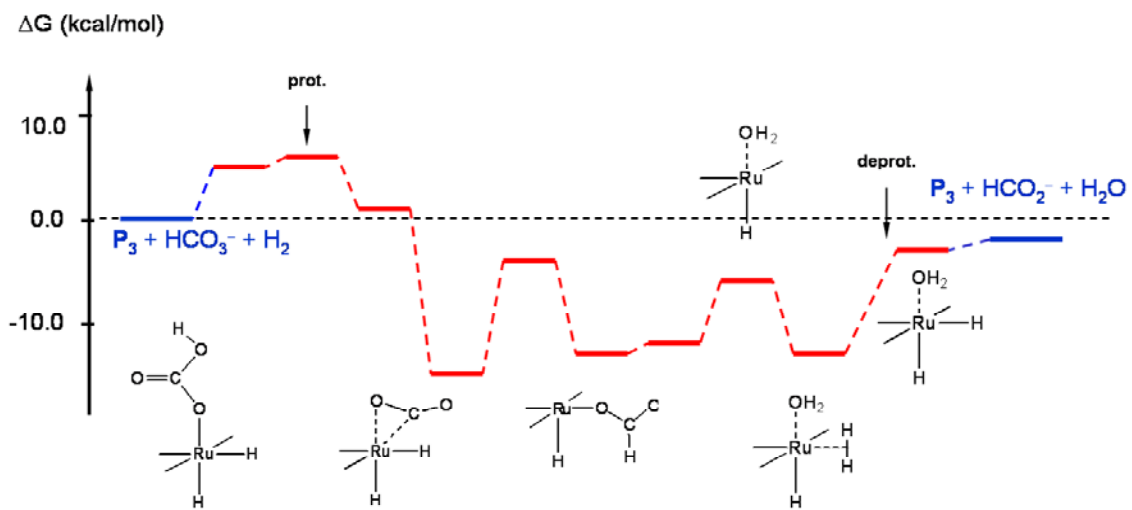
9. ábra A koordinált HCO_3^- -ből történő OH^- eliminációt leíró szerkezetek

Ezt követően a CO_2 előbb $\eta^2_{\text{C,O}}$ koordinációt vesz fel, majd beékelődik a Ru-H kötésbe, így egy η^1 -formiátó komplex jön létre, amely a megmaradt hidrid ligandummal *transz* helyzetben üres koordinációs helyet tartalmaz. Sikerült bemutatni, hogy a katalizátor regenerálása a korábban szerves oldószerekben kivitelezett CO_2 -redukciós folyamatoktól eltérően mehet végbe vizes oldatban. Ennek lépései egy vízmolekula koordinációja, a termékként kapott formiát anion disszociációja, amelynek révén egy kationos RuH^+ -típusú monohidrid keletkezik. Ezen komplexhez egy hidrogénmolekula koordinálódik, amely vízmolekulák segítségével deprotonálódik, végül a koordinált vízmolekula disszociációja révén újra létrejön a katalitikusan aktív RuH_2P_3 forma.

V/3. A számítások eredményeként a reakció feltételezett mechanizmusának összes lépését, és a hozzá tartozó energiaprofilit is sikerült meghatározni.



10. ábra A HCO_3^- redukció sematikus mechanizmusa



11. ábra A HCO_3^- redukció energiaprofilja

4. Publikációs lista

A témához kapcsolódó közlemények

1. **Kovács, G.**; Nádasi, L.; Joó, F.; Laurency, G.: H/D exchange between H₂-D₂O and D₂-H₂O catalyzed by water soluble tertiary phosphine complexes of ruthenium(II) and rhodium (I), *Compt. Rend. French. Acad. Sci., Series IIC Chemistry* **2000**, 3, 601.
2. **Kovács, G.**; Nádasi, L.; Laurency, G.; Joó, F.: Aqueous organometallic catalysis. Isotope exchange reactions in H₂-D₂O and D₂-H₂O systems catalyzed by water-soluble Rh- and Ru-phosphine complexes, *Green Chemistry* **2003**, 5, 213.
3. **Kovács, G.**; Schubert, G.; Joó, F.; Pápai, I.: Theoretical Mechanistic Study of Rhodium(I) Phosphine-Catalyzed H/D Exchange Processes in Aqueous Solutions, *Organometallics* **2005**, 24, 3059.
4. **Kovács, G.**; Schubert, G.; Joó, F.; Pápai, I.: Theoretical investigation of catalytic HCO₃⁻ hydrogenation in aqueous solutions, *Catalysis Today*; közlésre elfogadva

Egyéb közlemények

5. **Kovács, G.**; Pápai, I.: Hydride Donor Abilities of Cationic Transition Metal Hydrides from DFT-PCM Calculations, *Organometallics*; közlésre beküldve
6. **Kovács, G.**; Ujaque, G.; Lledós, A.; Joó, F.: Theoretical investigation of the selective of C=C vs. C=O hydrogenation in acidic media catalyzed by [$\{\text{RuCl}_2(\text{mtpms})_2\}_2$], *Organometallics*; közlésre beküldve
7. Rossin, A.; **Kovács, G.**; Ujaque, G.; Lledós, A.; Joó, F.: Regioselective C=O hydrogenation of trans-cinnamaldehyde to cinnamyl alcohol with the water-soluble complexes [RuH₂(mtpms)_x] (x=3,4; mtpms=(meta-sulphonatophenyl)diphenylphosphine). A theoretical study of the reaction mechanism and selectivity; előkészületben

Nemzetközi konferenciákon bemutatott munkák

Előadások

1. **Kovács, G.**; Joó, F.; Nádasdi, L.; G. Laurency, G.: Hydrogen/deuterium exchange between the gas and the aqueous solution phase catalyzed by water soluble phosphine complexes of rhodium and ruthenium, 4th Annual Meeting of the COST D10/0001 Working Group, 24-27 May, **2001**, Debrecen, Hungary
2. **Kovács, G.**; Nádasdi, L.; Joó, F.; Laurency, G.: A H/D csere katalízise ródium(I) és ruténium(II) vízoldható foszfin komplexeivel, IX. Nemzetközi Vegyészkonferencia, Kolozsvár, Románia, **2003**. november 14-16.
3. **Kovács, G.**: Mechanistic studies on catalytic hydrogenation in water, Working Group Meeting COST action D30-WG0001, 7-9 October, **2005**, Debrecen, Hungary

Poszterek

1. **Kovács, G.**; Nádasdi, L.; Joó, F.; Laurency, G.: H/D exchange in aqueous catalytic systems-an important side reaction of catalytic hydrogenation, “*Clean Processes and Environment: the Catalytic Solution*” 12th Jacques Cartier Meeting, Lyon, France, 6-8 December **1999**
2. Laurency, G.; **Kovács, G.**; Nádasdi, L.; Joó, F.: H/D exchange in aqueous catalytic systems - an important side reaction of catalytic hydrogenation, *COST mid Term Evaluation Meeting*, Brussels, Belgium, 4-5 December **1999**
3. **Kovács, G.**; Nádasdi, L.; Joó, F.; Laurency, G.: H/D isotope exchange in aqueous solutions catalyzed by water soluble phosphine-complexes, *Hungarian COST Chemistry Day*, Budapest, Hungary, 20 October **2000**
4. **Kovács, G.**; Nádasdi, L.; Joó, F.; Laurency, G.: H/D exchange between H₂-D₂O and D₂-H₂O in aqueous solution – catalytic effect of the soluble phosphine complexes of ruthenium (II) and rhodium (I), *Workshop of COST Action D10 Final Evaluation Meeting*, Kraków, Poland, 6-9 June **2002**
5. **Kovács, G.**; Schubert, G.; Pápai, I.; Joó, F.: Theoretical investigation of the H/D exchange in aqueous solutions catalyzed by rhodium(I) phosphine complexes, *14th International Symposium on Homogeneous Catalysis*, Munich, Germany, 5-9 July **2004**

6. **Kovács, G.**; Schubert, G.; Pápai, I.; Joó, F.: Theoretical investigation of the H/D exchange in aqueous solutions catalyzed by rhodium(I) phosphine complexes, *Euroconference on New Theoretical and Spectroscopical Approaches to Inorganic Problems*, San Feliu de Guixols, Spain, 4-9 September **2004**

7. **Kovács, G.**; Ujaque, G.; Rossin, A.; Lledós, A.; Joó, F.: Theoretical investigation of the selectivity in the hydrogenation of unsaturated aldehydes catalyzed by $\{[\text{RuCl}_2(\text{tppms})_2]_2\}$, *XVI. FECHM Conference on Organometallic Chemistry*, Budapest, Hungary, 3-8 September **2005**

8. **Kovács, G.**; Schubert, G.; Pápai, I.; Joó, F.: Theoretical Mechanistic Study of Rhodium(I) Phosphine Catalyzed H/D Exchange Processes in Aqueous Solutions, *Frontiers in Catalysis*, Visegrád, Hungary, 8-10 September **2005**