

Egyetemi doktori (PhD) értekezés tézisei

**$\alpha,\beta$ -Telítetlen oxovegyületek szelektív hidrogénezése  
vízoldható Ru- és Rh-foszfán komplexekkel**

Szatmári Imre

Témavezető: Dr. Kathó Ágnes tudományos főmunkatárs



DEBRECENI EGYETEM

Természettudományi és Informatikai Doktori Tanács

Kémia Doktori Iskola

Debrecen, 2018.

## A tézisekben előforduló rövidítések és triviális elnevezések magyarázata

<b>fahéjaldehid</b>	(2E)-3-fenilprop-2-én-1-on
<b>fahéjalkohol</b>	(2E)-3-fenilprop-2-én-1-ol
<b>celloszolv</b>	2-etoxietanol
<b>citrál</b>	3,7-dimetil-okta-2,6-dién-1-al
<b><i>i</i>PrOH</b>	propán-2-ol
<b>PPh<sub>3</sub></b>	trifenilfoszfán
<b><i>mtp</i>pms; P</b>	3-difenilfoszfinobenzolszulfonsav Na-sója
<b><i>mtp</i>ppts</b>	3,3',3''-foszfinotriilbenzolszulfonsav Na-sója
<b>[P]</b>	a difenil-(3-szulfofenil)-foszfán Na-só koncentrációja
<b>[K]</b>	a katalizátor koncentrációja
<b>[Sz]</b>	szubsztrátum koncentrációja
<b>NMR</b>	mágneses magrezonancia spektroszkópia (Nuclear Magnetic Resonance)
<b>TOF</b>	óránkénti katalitikus ciklusszám /h <sup>-1</sup> / (Turnover Frequency)

## 1. Bevezetés, célkitűzések

A vegyipari folyamatok hatékonyságát növelő katalizátorokkal kapcsolatban elvárt, hogy a nagy aktivitás és szelektivitás mellett könnyen elválasztható legyen a terméktől, és újra fel lehessen használni. Az első két tulajdonság inkább a homogén katalizátorokra jellemző, míg az utóbbi kettő a heterogén katalizátorok jellemző tulajdonsága. A kétféle katalizátor előnyös tulajdonságainak egyesítésével világszerte számos kutatócsoport foglalkozik.

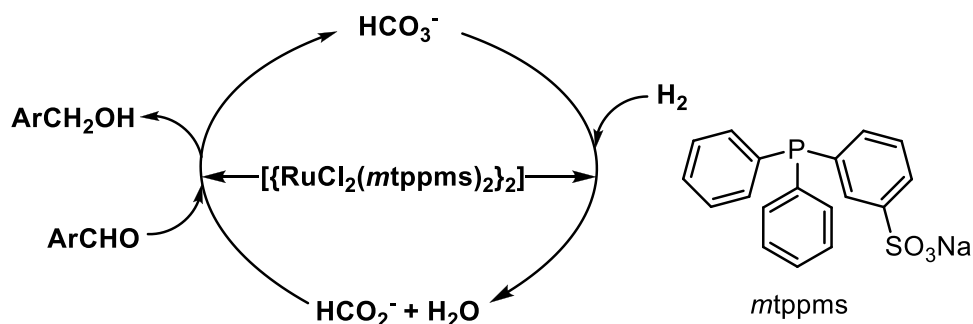
Az egyik megoldás szerint a katalizátort olyan közegben (pl. vízben) oldják, amely igen korlátozott mértékben elegyedik az átalakítandó vegyületet tartalmazó szerves fázissal. Reakció csak a két fázis intenzív keverésének hatására játszódik le. A keverés megszüntetésével a két fázis könnyen elválasztható egymástól. Optimális esetben a szerves fázis tartalmazza a terméket, a katalizátort tartalmazó vizes fázis pedig felhasználható egy újabb ciklusban. A vizes-szerves kétfázisú katalízis alapjait a Debreceni Egyetem Fizikai Kémiai Tanszékén rakták le. Bebizonyították, hogy a telítetlen karbonsavak vizes közegben is hidrogénezhetőek, ha  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  vagy  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  helyett azok vízoldható változatait használják katalizátorként. A vízoldhatóságot úgy érték el, hogy a trifenilfoszfán monoszulfonált változatának nátriumsóját (mtppps) alkalmazták ligandumként.

Bizonyították azt is, hogy ezek a komplexek nem csak a fahéjaldehid kétfázisú hidrogénezését, de annak hidrogén-átviteli reakcióit is katalizálják HCOONa-ról. A katalizátort, a  $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ -t a HCOONa vizes oldatában, míg a szubsztrátumot klórbenzolban oldották. Intenzív keverés mellett szelektíven fahéjalkohol képződött, melyet könnyen el lehetett választani a hidrogénforrást és a katalizátort tartalmazó vizes oldattól. Leírták azt is, hogy amennyiben a Ru(II)-komplexet a  $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$  vízoldható komplexszel helyettesítették, a fahéjaldehid C=C kötéseinek szelektív redukciója játszódik le. A szelektivitásban mutatkozó különbség miatt *célul tűztem ki a Rh(I)-komplex által katalizált reakciók részletesebb, más aldehidekre is kiterjedő vizsgálatát.*

*Céljaim között szerepelt annak eldöntése is, hogy milyen előnnyel járna a kétfázisú rendszerhez képest az, ha a redukció a mindhárom komponenst (aldehid, HCOONa és a vízoldható katalizátor) oldatban tartó oldószerkelegyen menne végbe, és a termék elkülönítésére indukált fázisszeparációt alkalmaznánk.*

A reakciók mechanizmusának megértéséhez fontos adalékot szolgáltat, ha ismerjük a katalizátorok és a HCOONa kölcsönhatását, ezért *vállalkoztam a reakciók során képződő hidrido-komplexek összetételének és szerkezetének meghatározására multinukleáris NMR-módszerekkel.*

A hidrido-komplexek kialakulásával párhuzamosan  $\text{HCO}_3^-$  megy az oldatba. Ismert, hogy ennek az ionnak a hidrogénezését  $\text{HCOO}^-$ -tá ugyancsak katalizálja a  $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtpms})_2\}_2]$ . Felmerült a lehetőség, hogy az aldehid redukcióhoz szükséges  $\text{HCOO}^-$ -t katalitikus mennyiségű  $\text{HCO}_3^-$  hidrogénezésével állítom elő (**1. ábra**).



**1. ábra:** Aldehidek szelektív redukciója katalitikus mennyiségű  $\text{HCO}_3^-$  jelenlétében

E feltételezett ciklus igazolásának érdekében *különböző  $\text{H}_2$ -nyomásokon vizsgáltam a fahéjaldehid átalakulását  $\text{HCO}_3^-$  jelen- és távollétében.*

## **2. Alkalmazott vizsgálati módszerek**

Az alkalmazott ligandumok és komplexek többnyire oxigénérzékenyek, ezért előállításukhoz Schlenk-technikát alkalmaztam. Ugyancsak a levegő kizárása mellett végeztem a katalitikus kísérleteket. A 2-10 bar hidrogénnyomáson végzett reakciókhoz a Fizikai Kémiai Tanszéken készült nyomásálló üvegreaktorokat használtam.

A reakciók során a vizes közeghez desztillált vizet, vagy 0,2 M foszfát pufferoldatokat alkalmaztam. A puffer-oldatokat reagens minőségű  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , illetve  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  felhasználásával készítettem. A pH-meghatározáshoz minden esetben kalibrált pH-mérőt használtam.

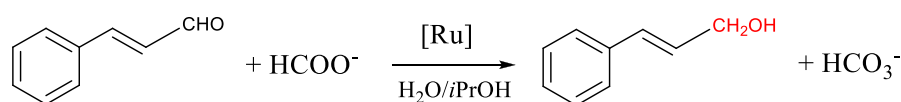
A gázkromatográfiás analízisek során lángionizációs detektorral (FID) felszerelt HEWLETT-PACKARD 5890 Series II típusú és Agilent 7890A típusú gázkromatográfokat alkalmaztam. Az elválasztásra előbbi esetben CARBOWAX 30M kapilláris kolonnát, míg az utóbbi készülék esetében Chrompack WCOT Fused Silica 30 m×32  $\mu\text{m}$  CP WAX52CB kapilláris kolonnát használtam.

A reakció során képződő hidrido-komplexek szerkezetének meghatározására kizárólag NMR-technikát alkalmaztam. A  $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR és  $^{31}\text{P}$ -NMR méréseket Bruker AV 360 készüléken végeztem.

### 3. Új tudományos eredmények

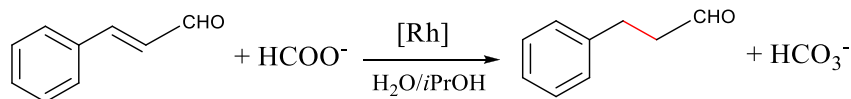
**3.1. Kimutattam, hogy a fahéjaldehid víz/*i*PrOH elegyekben végzett, Na-formiáttal történő redukciójában szelektíven képződik a) fahéjalkohol  $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ , illetve b) 3-fenil-propanal  $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$  katalizátor alkalmazásával**

1.a) Kimutattam, hogy víz és azzal korlátlanul elegyedő szerves oldószerek 2:1 térfogatarányú elegyében  $\text{HCOONa}$  és  $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$  jelenlétében már  $T = 30^\circ\text{C}$ -on a szubsztrátum teljes mennyiségben fahéjalkohollá alakul 2 óra alatt. A vizsgált szerves oldószerek közül az *i*PrOH-t találtam legalkalmasabbnak, amelyről azt is bizonyítottam, hogy ebben a folyamatban kizárólag oldószerként (és nem hidrogénforrásként) van jelen.



Különböző arányú víz/*i*PrOH elegyeket használva megállapítottam, hogy 4,0 ml víz és 3,5 ml *i*PrOH elegye az ideális: 1 óra alatt 88,5%-os konverziót határoztam meg, míg a vizes-szerves kétfázisú rendszerben csak 2%-nyi fahéjalkohol képződik azonos körülmények mellett.

1.b) Kimutattam, hogy 4,0 ml víz és 3,5 ml *i*PrOH elegyében,  $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$  katalizátor jelenlétében,  $T = 30^\circ\text{C}$ -on egy óra reakció után 41%-ban alakult át a fahéjaldehid, az *i*PrOH 20-80%-os térfogatarányánál azonos mennyiségű 3-fenilpropanal képződik. Más, vízzel korlátlanul elegyedő szerves oldószerek alkalmazása esetén is 40-50% konverziót határoztam meg. Bizonyítottam, hogy az *i*PrOH csak oldószerként, és nem hidrogénforrásként funkcionál.



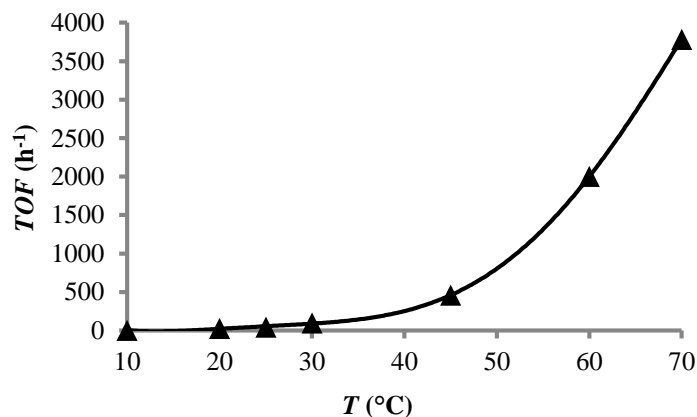
2./ Kimutattam, hogy a  $\text{HCOONa}$  mennyiségének növelésével a hidrogén-átviteli reakció sebessége maximum-görbe szerint változik. Mind a  $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ , mind a  $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$  esetén a legnagyobb konverziót  $[\text{HCOO}^-]/[\text{Sz}] = 10:1$  aránynál értem el. A  $\text{HCOO}^-$  mennyiségét tovább növelve a rendszer kisózás miatt kétfázisúvá válik és csökken a konverzió mértéke.

3./ A HCOOH-at és HCOONa-ot különböző arányban tartalmazó oldatokban végzett redukciók során megállapítottam, hogy *i./* HCOOH jelenlétében nincs átalakulás; *ii./* a HCOONa mennyiségének növelésével arányosan nő a konverzió mértéke, azaz csak az utóbbi szolgál hidrogénforrásként.

4./ Megállapítottam, hogy a szubsztrátum koncentrációját növelve a reakciósebesség  $[S_z]/[K] = 50:1$  aránynál maximumot ér el. A szubsztrátum okozta inhibíció miatt a konverzió a  $[\{RuCl_2(mtppps)_2\}_2]$  esetén jelentős, míg a  $[RhCl(mtppps)_3]$  katalizátor jelenlétében kisebb mértékben csökkent.

5./ Kimutattam, hogy *mtppps* hozzáadásával a reakciósebesség  $[\{RuCl_2(mtppps)_2\}_2]$  esetén  $[P]/[Ru] = 6:1$  arányig,  $[RhCl(mtppps)_3]$  katalizátor jelenlétében pedig  $[P]/[Rh] = 5:1$  arányig növekszik, majd állandósul.

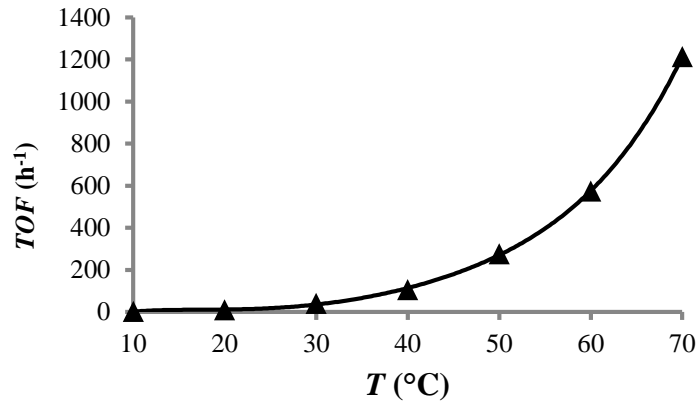
6./ Az optimalizált összetételű reakcióelegyekkel  $T = 10-70^\circ C$  hőmérséklet-tartományban végezve redukciókat (2. és 3. ábra), a mérési adatokból  $[\{RuCl_2(mtppps)_2\}_2]$  esetén 88 kJ/mol, míg  $[RhCl(mtppps)_3]$  jelenlétében 91 kJ/mol látszólagos aktiválási energiákat határoztam meg.



2. ábra: A hőmérséklet hatása a fahéjalkohol képződésének sebességére

1,0 mmol fahéjaldehid; 0,0025 mmol  $[\{RuCl_2(mtppps)_2\}_2]$ ; 0,04 mmol *mtppps*; 4,0 mmol HCOONa;

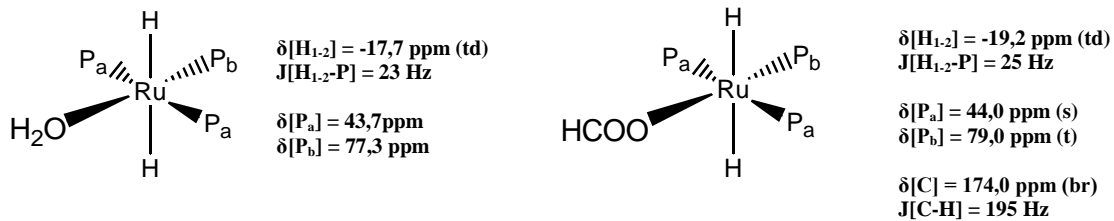
$V_{viz} = 4,0$  ml;  $V_{iPrOH} = 3,5$  ml



3. ábra: A hőmérséklet hatása a 3-fenilpropanal képződésének sebességére

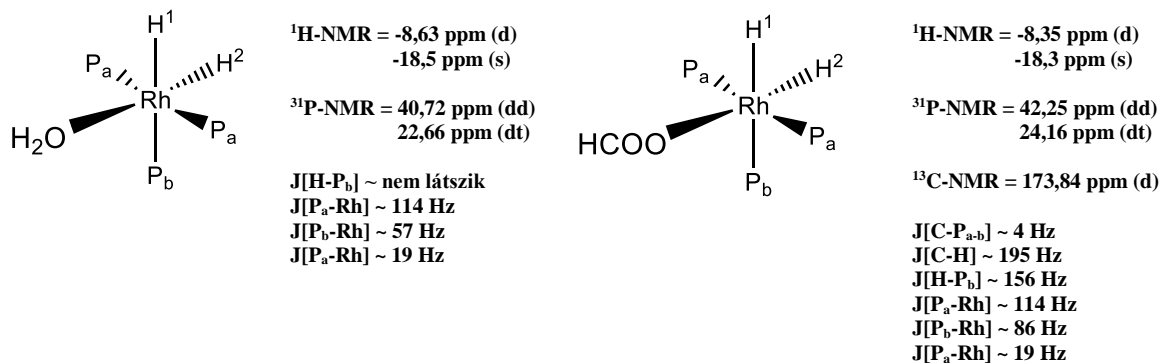
1,0 mmol fahéjaldehid; 0,01 mmol [RhCl(*mtp*ppms)<sub>3</sub>]; 0,07 mmol *mtp*ppms; 6,0 mmol HCOONa;  
 $V_{\text{viz}} = 4,0 \text{ ml}$ ;  $V_{\text{iPrOH}} = 3,5 \text{ ml}$

7.a) <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C és a <sup>31</sup>P-NMR spektroszkópia segítségével megvizsgáltam a [{RuCl<sub>2</sub>(*mtp*ppms)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> + *n mtp*ppms és a HCOONa kölcsönhatását is, és a 4. ábrán feltüntetett *transz,mer*-[H<sub>2</sub>RuX(*mtp*ppms)<sub>3</sub>] (X = H<sub>2</sub>O, HCOO<sup>-</sup>) komplexek képződését állapítottam meg.



4. ábra: A Ru-dihidridek <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- és <sup>31</sup>P NMR jellemzői

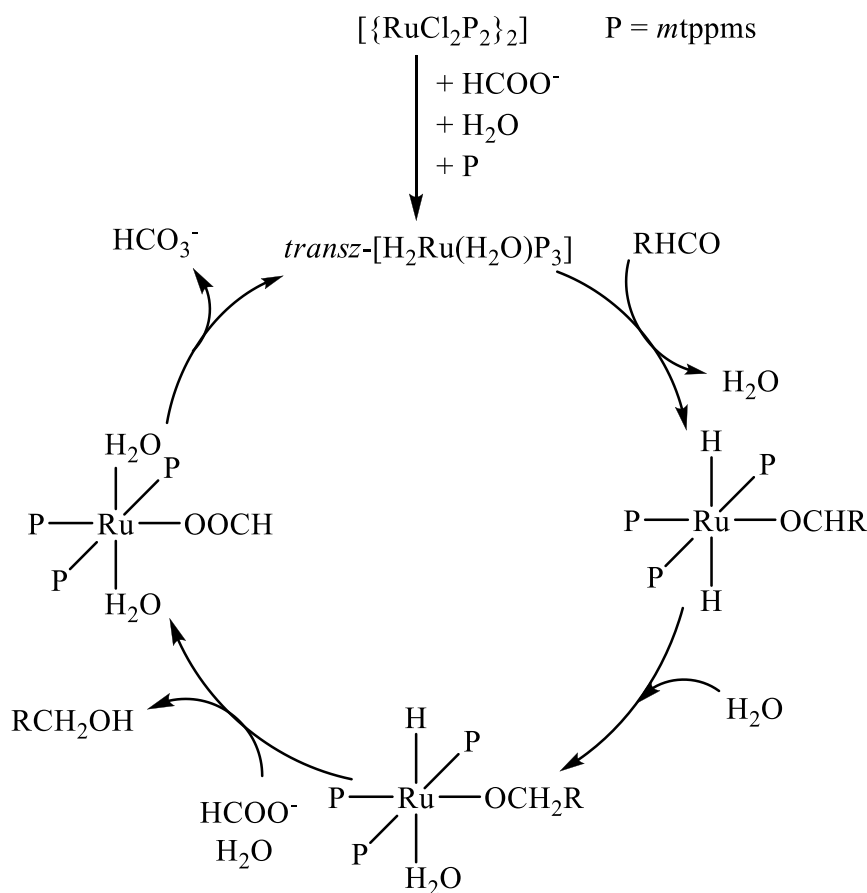
7.b) A [RhCl(*mtp*ppms)<sub>3</sub>] + *n mtp*ppms és a HCOONa kölcsönhatásának eredményeként pedig ugyanilyen módszer segítségével *cisz,mer*-[H<sub>2</sub>RhX(*mtp*ppms)<sub>3</sub>] (X = H<sub>2</sub>O, HCOO<sup>-</sup>) komplexek képződését igazoltam (5. ábra).



5. ábra: A Rh-dihidridek <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- és <sup>31</sup>P NMR jellemzői

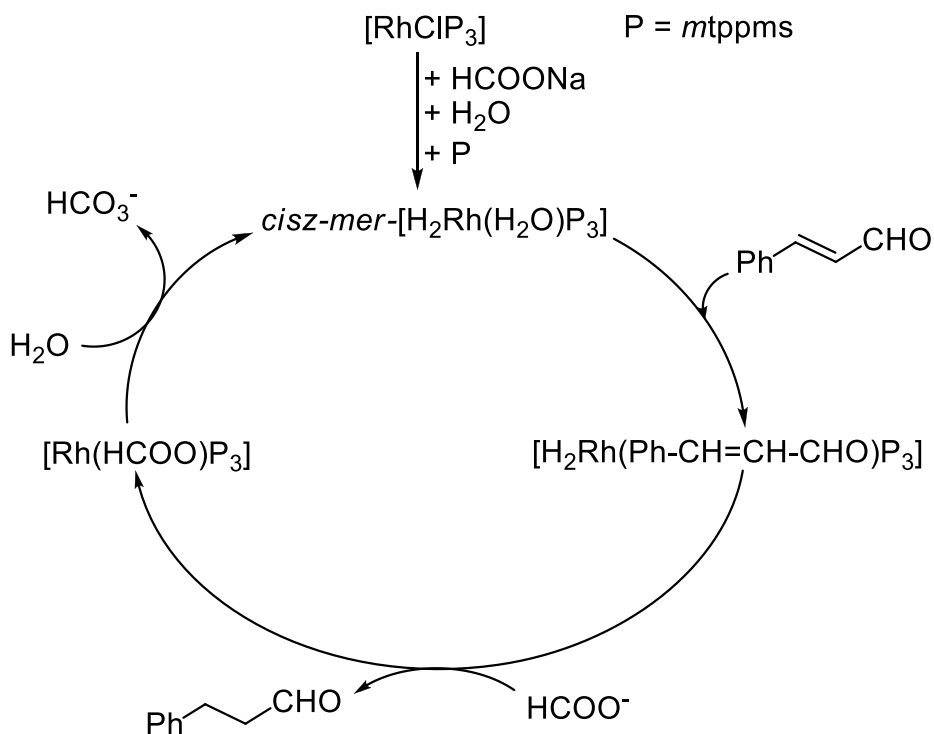
8./ A katalitikus reakciók eredményei, illetve a multinukleáris NMR-adatok alapján javaslatot tettem a reakciók mechanizmusára.

a) A  $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ -ből képződő *transz,mer*- $[\text{H}_2\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{mtppps})_3]$  komplexben a vízmolekula helyére, egyensúlyra vezető reakcióban aldehid koordinálódik. Az aldehid belső hidrid-vándorlással koordinált alkoxiddá alakul, melynek protonálódásával felszabadul a terméként várt alkohol. Utóbbi lépést kíséri a  $\text{HCOO}^-$  koordinációja, majd a katalitikusan aktív *transz*- $[\text{RuH}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{mtppps})_3]$  kialakulásával egyidejűen képződő  $\text{HCO}_3^-$  távozása (6. ábra).



6. ábra: Feltételezett reakciómechanizmus az aldehidek  $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2] + n \text{ mtppps}$  által katalizált, vizes  $\text{HCOO}^-$ -ről végbemenő hidrogénátviteli redukciójára

b) A  $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ -ből képződő *cisz,mer*- $[\text{H}_2\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})(\text{mtppps})_3]^+$  komplexben a fahéjaldehid a C=C kötésen keresztül koordinálódik a víz helyére. A 3-fenilpropanal redukatív eliminációjával és a  $\text{HCOO}^-$  koordinációjával  $[\text{Rh}(\text{HCOO})(\text{mtppps})_3]$  képződik, amelyből belső redoxi-reakciók során visszaalakul a *cisz-mer*- $[\text{H}_2\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})(\text{mtppps})_3]$  (7. ábra).



7. ábra: Feltételezett mechanizmus a fahéjaldehid  $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$  által katalizált, vizes  $\text{HCOO}^-$ -ről végzett hidrogén-átviteli reakciójára

9./ Megállapítottam, hogy a fahéjaldehid  $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$  által katalizált átalakulására optimalizált körülmények között az **1. táblázatban** feltüntetett aldehidek mindegyike a megfelelő alkoholokká redukálódik (kivéve a piridin-3-aldehidet és a 2-aminobenzaldehidet, amelyek - feltételezéseim szerint - N-atomjuk révén koordinálnak a Ru(II)-ionhoz). Igaz ez a citrálra is, amelynek a C=C kötése nem, csak a C=O kötése telítődik. Elektronszívó csoportot tartalmazó aldehidek esetén lassabban megy végbe az átalakulás. Ketonok esetében nem játszódik le a reakció. Erélyesebb körülmények között ( $T = 50^\circ\text{C}$ ;  $t = 4$  óra) izophoron esetében 3%-ban, acetofenon esetében pedig 2%-ban képződik a megfelelő alkohol.

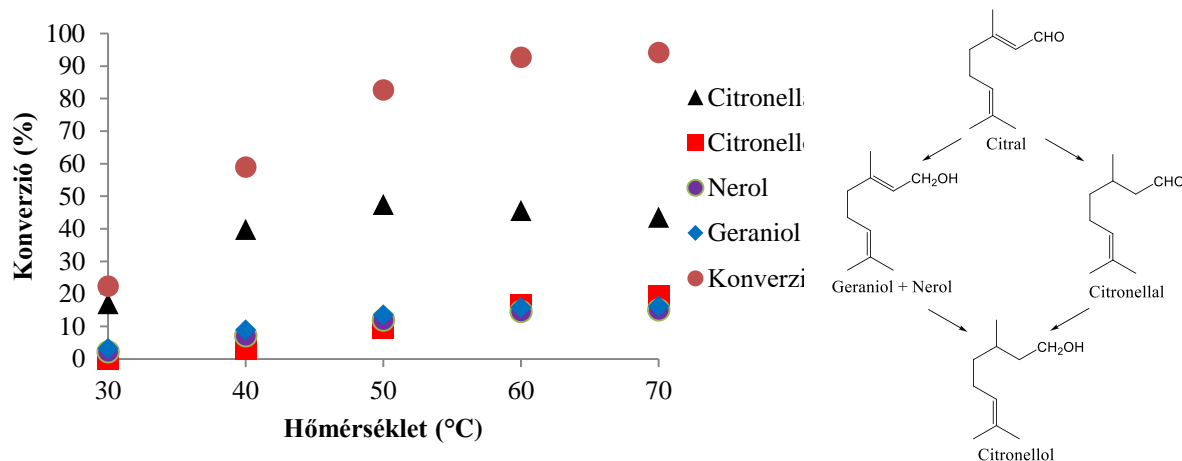
**1. táblázat:** Különböző aldehidek hidrogén-átviteli redukciója víz/*i*PrOH elegyekben

Aldehid	Konverzió (%)	
	<i>t</i> = 0,5 óra	<i>t</i> = 1 óra
fahéjaldehid	33	65
3-fenilpropanal	44	79
benzaldehid	36	82
citronellal	37	81
4-brómbenzaldehyd	100	100
4-etoxibenzaldehyd	100	100
citral	32	65
ciklohexánkarboxaldehyd	40	61
2-fluorbenzaldehyd	nincs adat	39
3-fluorbenzaldehyd	nincs adat	24
4-fluorbenzaldehyd	nincs adat	48
4-trifluorometilbenzaldehyd	nincs adat	40
3-metilbenzaldehyd	nincs adat	19
piridin-3-aldehyd	0	0
2-aminobenzaldehyd	0	0

1,0 mmol szubsztrátum; 0,0025 mmol [ $\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2$ ]; 0,04 mmol *mtppps*; 6,0 mmol HCOONa;

$V_{\text{víz}} = 4,0$  ml;  $V_{i\text{PrOH}} = 3,5$  ml;  $T = 30^\circ\text{C}$

10./ Kimutattam, hogy a fahéjaldehyd  $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$  által katalizált redukciójánál optimalizált körülmények között a citrál C=C és C=O kötéseinek a redukciója is lejátszódik, és a termékarány függ a hőmérséklettől. A szobahőmérséklet körüli  $T = 30^\circ\text{C}$ -on 22,4%-os konverzió mellett 17,0% citronellal és 5,4% telítetlen alkohol (geraniol + nerol) képződik. A hőmérséklet emelésével a citronellal mennyisége is nő, ugyanakkor a szelektivitás mértéke folyamatosan csökken (**8. ábra**).



8. ábra: Citrál hidrogén-átviteli reakciója víz/*i*PrOH elegyben, [RhCl(*mtp*pm<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] katalizátor alkalmazásával.

1,0 mmol citrál; 0,01 mmol [RhCl(*mtp*pm<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]; 0,07 mmol *mtp*pm<sub>3</sub>; 6,0 mmol HCOONa;

$V_{\text{víz}} = 4,0$  ml;  $V_{i\text{PrOH}} = 3,5$  ml;  $t = 1$  óra

11./ Összehasonlítottam a különböző telített aldehidek [RhCl(*mtp*pm<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] által katalizált egyfázisú, és az ezzel megegyező körülményeket alkalmazó vizes-szerves kétfázisú rendszerben való redukcióját. Megállapítottam, hogy a vizsgált aldehidek közül (a 2-fluorbenzaldehyd kivételével) az egyfázisú rendszer hatékonyabban katalizálja a karbonilcsoport redukcióját a megfelelő alkoholokká, de a kétféle elrendezésben mért konverziók eltérése kisebb, mint amilyen a fahéjaldehyd [{RuCl<sub>2</sub>(*mtp*pm<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>] komplex által katalizált reakcióiban észlelhető (2. táblázat).

2. táblázat: Különböző aldehidek hidrogén-átviteli reakciója egy-, illetve kétfázisú rendszerekben

Aldehyd	Konverzió (%)	
	víz/ <i>i</i> PrOH <sup>a</sup>	víz <sup>b</sup>
benzaldehyd	60	57
3-tolualdehyd	87	57
4-brómbenzaldehyd	2	0
4-trifluorometilbenzaldehyd	80	67
2-fluorbenzaldehyd	76	77
3-fluorbenzaldehyd	78	66
4-fluorbenzaldehyd	84	49
3-fenilpropionaldehyd	12	0
ciklohexán-karboxaldehyd	14	0
piridin-3-aldehyd	0	0

1,0 mmol szubsztrátum; 0,01 mmol [RhCl(*mtp*pm<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]; 0,07 mmol *mtp*pm<sub>3</sub>; 6,0 mmol HCOONa;

$T = 50^{\circ}\text{C}$ ;  $t = 1$  óra

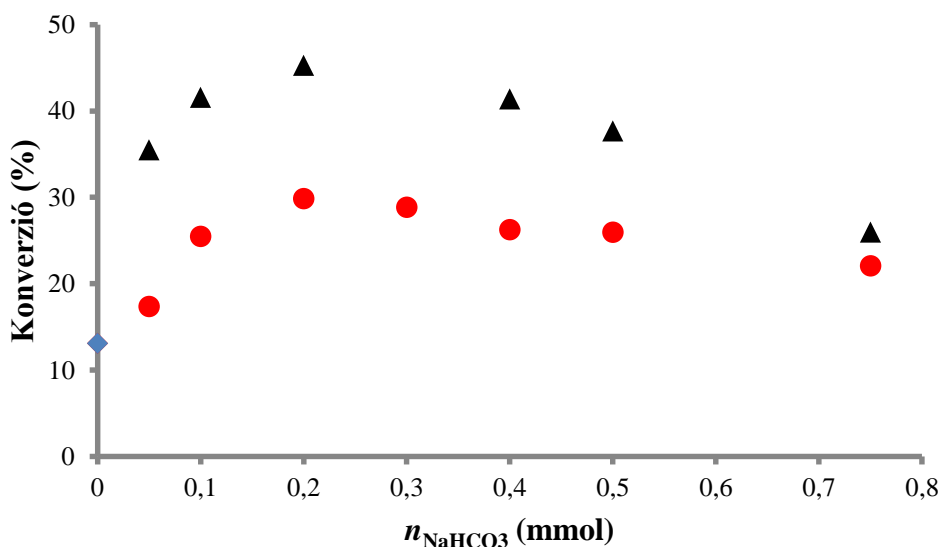
Oldószer: <sup>a</sup> $V_{\text{víz}} = 4,0$  ml +  $V_{i\text{PrOH}} = 3,5$  ml, illetve <sup>b</sup> $V_{\text{víz}} = 7,5$  ml

### 3.2. Kimutattam, hogy katalitikus mennyiségű $\text{HCO}_3^-$ jelenlétében jelentős mértékben gyorsul a fahéjaldehid $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ által katalizált hidrogénezése

1./ Kimutattam, hogy vizes-szerves kétfázisú rendszerben (a szerves fázist a szubsztrátum alkotja), a fahéjaldehid hidrogénezése  $\text{NaHCO}_3$  jelenlétében gyorsabban megy végbe, mint az azonos pH-ra beállított, 0,2 M foszfát pufferoldatot tartalmazó vizes oldatban.

Megismételtem a kísérletet oly módon is, hogy a  $\text{NaHCO}_3$ -t 4,0 ml víz és 3,5 ml *i*PrOH elegyében oldottam, de mind a reakciósebesség, mind a szelektivitás kisebb, mint a kétfázisú rendszerekben.

2./ Kimutattam, hogy a  $\text{HCO}_3^-$  mennyiségének növelésével a konverzió maximum görbe szerint változik, és  $n = 0,2$  mmol  $\text{NaHCO}_3$  mennyiségnél a legnagyobb mértékű az átalakulás  $p(\text{H}_2) = 1$  bar nyomáson. Amennyiben az aldehid hozzáadása előtt a katalizátort az 1 bar nyomású  $\text{H}_2$ -nel 10 percig reagáltattam (előhidrogénezés), nagyobb konverziókat tapasztaltam, mint amikor a  $\text{H}_2$ -t juttattam be legutoljára a reakciórendszerbe (9. ábra).



9. ábra: Fahéjaldehid hidrogénezése  $\text{NaHCO}_3$  mennyiségének függvényében és a  $\text{NaHCO}_3$  előhidrogénezésének hatása

0,4 mmol fahéjaldehid; 0,005 mmol  $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ ; 0,08 mmol *mtppps*;

$V_{\text{víz}} = 7,5$  ml;  $p(\text{H}_2) = 1$  bar;  $T = 50^\circ\text{C}$ ;  $t = 1$  óra

Szimbólumok: ● előhidrogénezés nélkül; ▲  $\text{NaHCO}_3$  10 percig előhidrogénezve;

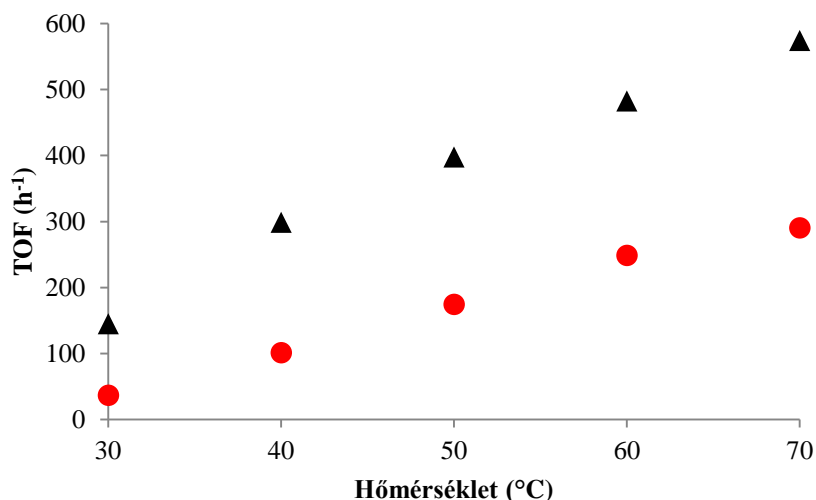
◆  $\text{NaHCO}_3$  távollétében a reakció 7,5 ml 0,2 M foszfát pufferoldatban lett kivitelezve, pH = 8,3

Rövidebb reakcióidő és 10 bar H<sub>2</sub>-nyomás esetén is csak fahéjalkohol képződött, melynek mennyisége ugyancsak 0,2 mmol HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-tartalomnál maximális.

3./ Megállapítottam, hogy a ligandum/katalizátor arány növelésével párhuzamosan nő az óránkénti katalitikus ciklusszám mértéke. Hozzáadott ligandum hiányában a C=C kötés redukciója is végbemegy a fahéjalkohol képződése mellett.

4./ Az optimális NaHCO<sub>3</sub> mennyiséget tartalmazó oldatokban  $T = 30-70^{\circ}\text{C}$  hőmérsékleteken 1 bar H<sub>2</sub> nyomáson vizsgálva a redukciót megállapítottam, hogy a hőmérséklet növekedésével a fahéjalkohol mellett - bár kis mértékben - de megjelenik a 3-fenilpropanal és a 3-fenilpropanol is. A HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-oldatokkal azonos pH-jú 0,2 M foszfát pufferoldatokban mért, fahéjalkoholra vonatkozó hozamok ( $T = 30-60^{\circ}\text{C}$  tartományban ez a kizárólagos termék, de  $70^{\circ}\text{C}$ -on jóval kisebb mértékben kimutatható a 3-fenilpropanal, illetve a 3-fenilpropanol is) rendre kisebbek.

Azonos hőmérsékleteken, de 10 bar H<sub>2</sub>-nyomáson a konverzió lineáris növekedését tapasztaltam akár 0,20 mmol NaHCO<sub>3</sub>-t tartalmazó oldatban, akár az azonos pH-jú, 0,2 M foszfát-pufferben oldottam a katalizátort. Azonos szelektivitás mellett - a reakció HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> jelenlétében lényegesen gyorsabb (10. ábra).

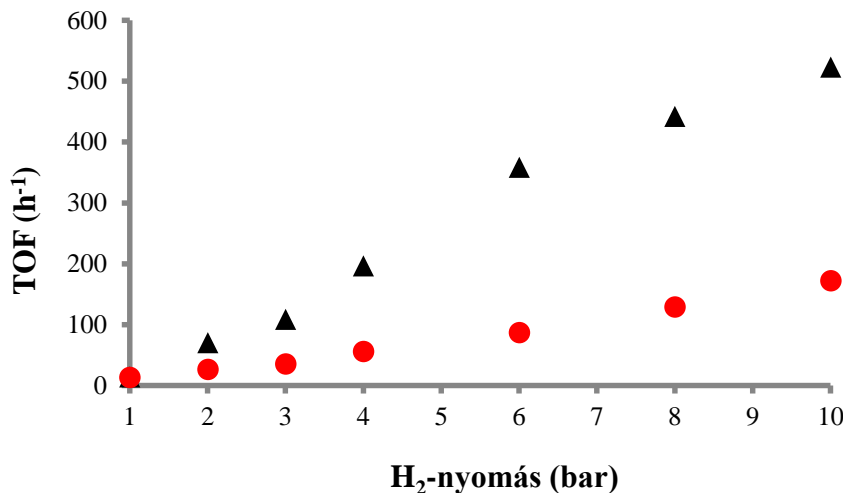


**10. ábra:** A NaHCO<sub>3</sub> hatása a különböző hőmérsékleteken végzett fahéjaldehid redukciókra  $p(\text{H}_2) = 10$  bar nyomáson

1,0 mmol fahéjaldehid; 0,0025 mmol  $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ ; 0,04 mmol mtppps;  $t = 1$  óra;

Szimbólumok: ●  $V = 7,5$  ml 0,2 M foszfát pufferoldat; ▲  $V_{\text{víz}} = 7,5$  ml + 0,20 mmol NaHCO<sub>3</sub>

5./ Különböző  $H_2$  nyomásokon összehasonlítottam a 0,1 mmol  $NaHCO_3$  jelenlétében illetve a 0,2 M foszfátpufferben ( $pH = 8,3$ ) mért konverzió értékeket  $T = 50^\circ C$ -on. Megállapítottam, hogy a szelektivitást nem befolyásolja, de az átalakulás mértékét jelentősen növeli a  $NaHCO_3$  jelenléte (**11. ábra**).



**11. ábra:** Fahéjaldehid hidrogénezése a  $H_2$ -nyomás függvényében,  $NaHCO_3$  jelen- és távollétében

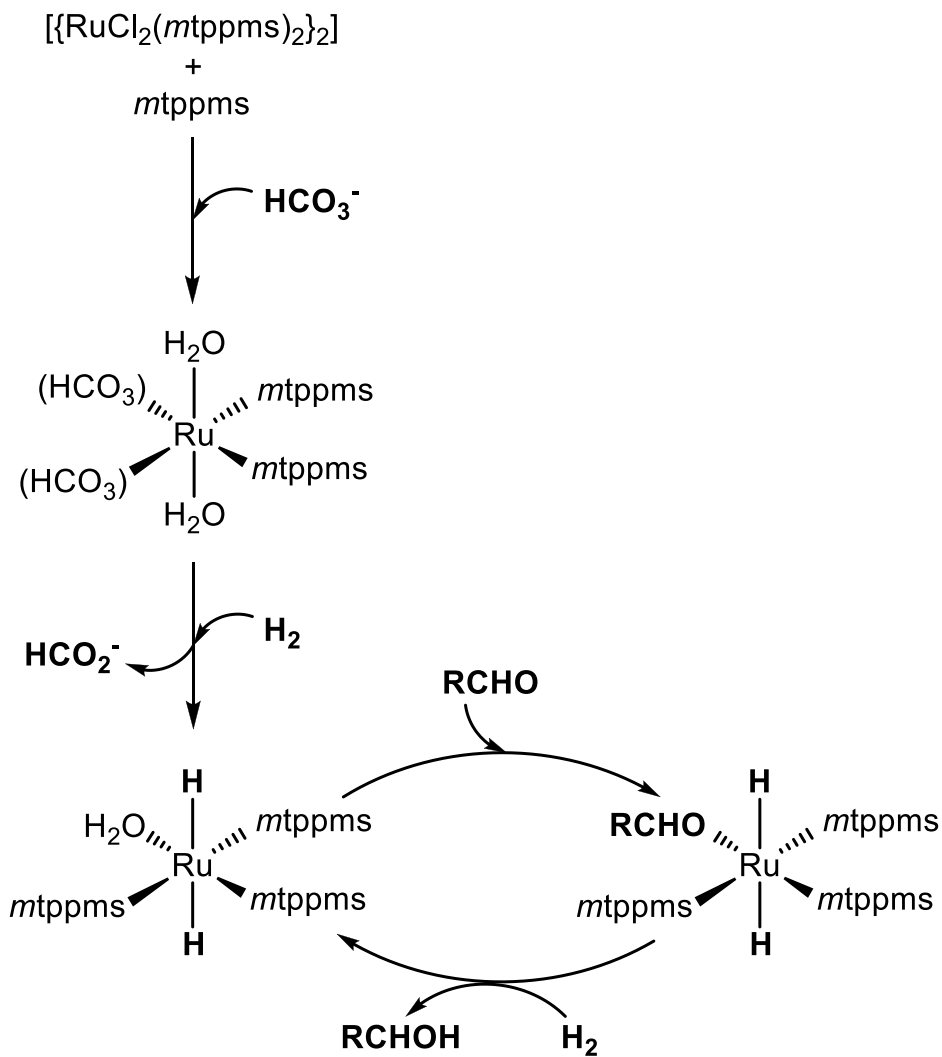
1,0 mmol fahéjaldehid; 0,0025 mmol  $[RuCl_2(mtppps)_2]$ ; 0,04 mmol *mtppps*;

$V_{\text{vizes fázis}} = 7,5$  ml;  $T = 50^\circ C$ ;  $t = 1$  óra

Szimbólumok: ● 0,2 M foszfát pufferoldat,  $pH = 8,30$ ; ▲ 13,3 mM  $NaHCO_3$ -oldat

6./  $^1H$ -,  $^{13}C$ - és  $^{31}P$ -NMR spektroszkópia segítségével megvizsgáltam a  $[RuCl_2(mtppps)_2]$  és a  $NaHCO_3$  kölcsönhatását  $p(H_2) = 1$  bar nyomáson. Míg  $HCO_3^-$  távollétében *cisz*- $[H_2Ru(H_2O)(mtppps)_3]$ , addig jelenlétében a **4. ábrán** már feltüntetett *transz,mer*- $[H_2Ru(H_2O)(mtppps)_3]$  képződését állapítottam meg. A két hidrido-komplex közül az utóbbi aktívabb az aldehidek redukciójában, és ezzel értelmezem a  $HCO_3^-$  reakciósebességet növelő hatását.

7./ A katalitikus reakciók eredményei és a multinukleáris NMR-adatok alapján javaslatot tettem a reakciómechanizmusra.  $H_2$  távollétében a  $[RuCl_2(mtppps)_2]$  a  $HCO_3^-$ -tal reakcióba lépve  $[Ru(H_2O)_2(HCO_3)_2(mtppps)_2]$ -t képez, amely  $H_2$  jelenlétében *transz*- $[Ru(H)_2(H_2O)(mtppps)_3]$ -t eredményez. Ez utóbbit fahéjaldehiddel reagáltatva *transz*- $[Ru(H)_2(RCHO)(mtppps)_3]$  képződik, amelyből belső hidrid-vándorlással, majd  $H_2$ -nel és vízzel való reakciót követően, fahéjalkohol képződése mellett újraképződik a katalitikusan aktív *transz*- $[Ru(H)_2(H_2O)(mtppps)_3]$  komplex (**12. ábra**).



**12. ábra:** Javasolt mechanizmus a fahéjaldehid  $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2] + \text{mtppps}$  által katalizált vizes közegben lejátszódó hidrogénezési reakciójára, katalitikus mennyiségű  $\text{NaHCO}_3$  jelenlétében.

## 4. Az eredmények lehetséges alkalmazása

Az ipari termelés növekedése és az új anyagok előállítása iránti igény világszerte súlyos környezeti károsodásokat okoz. Ennek mérséklése volna kívánatos, de ugyanakkor az emberiség létszámának növekedése és az életet könnyítő eszközök használatának, birtoklásának vágya ennek ellentmond. E feszültség enyhíthető a zöld kémia alapelveinek alkalmazásával. A teljesség igénye nélkül ezen alapelvek között szerepel az energiafelhasználás csökkentése, környezetbarát oldószerek, illetve nagy aktivitású és szelektív katalizátorok alkalmazása.

Az  $\alpha,\beta$ -telítetlen aldehidek számos képviselője rendkívül fontos alapanyag az illatszer-, a kozmetikai, az élelmiszeripar, vagy éppen a gyógyszergyártás szempontjából. Ezen vegyületcsoport hidrogén-átviteli reakcióit kísértem meg jellemezni fahéjaldehyd, mint modellvegyület alkalmazásával, [ $\text{RuCl}_2(\text{mtpms})_2$ ]<sub>2</sub>], illetve [ $\text{RhCl}(\text{mtpms})_3$ ] katalizátorok jelenlétében, a zöld kémia alapelveit szem előtt tartva.

Az elért eredmények felhasználásával és finomhangolásával különböző, iparilag fontos  $\alpha,\beta$ -telítetlen aldehidek szelektív átalakítása válhat lehetővé, jelentősen alacsonyabb környezeti terhelés mellett. Továbbá az alkalmazott alacsony hőmérséklet jóvoltából, a módszer olyan átalakításokat is lehetővé tesz, amelyben hőre érzékeny reagensek vesznek részt, vagy hőérzékeny termékek képződnek.

## **5. Tudományos publikációk/ List of publications**

*Az értekezés témájához kapcsolódó közlemények/ Publications related to the dissertation*

1. Imre Szatmári, Gábor Papp, Ferenc Joó, Ágnes Kathó: **Promoter effect of bicarbonate in hydrogenation of cinnamaldehyde catalyzed by a water-soluble Ru(II)-phosphine complex**  
Inorganica Chimica Acta 472 (2018) 302–306 (IF (2017): 2,264)
2. Ágnes Kathó, Imre Szatmári, Gábor Papp, Ferenc Joó: **Effect of 2-Propanol on the Transfer Hydrogenation of Aldehydes by Aqueous Sodium Formate using a Rhodium(I)-sulfonated Triphenylphosphine Catalyst**  
Chimia 69 (2015) 339-344 (IF: 1)
3. Imre Szatmári, Gábor Papp, Ferenc Joó, Ágnes Kathó: **Reductions Unexpectedly fast catalytic transfer hydrogenation of aldehydes by formate in 2-propanol-water mixtures under mild conditions**  
Catalysis Today 247 (2015) 14-19 (IF: 4,312)
4. Gábor Papp, Henrietta Horváth, Gábor Laurenczy, Imre Szatmári, Ágnes Kathó, Ferenc Joó: **Classical and non-classical phosphine-Ru(II)-hydrides in aqueous solution: Many, various, and useful**  
Dalton Transactions 42 (2013) 521-529 (IF: 4,097)

*Az értekezés témakörében tartott előadások/ Lectures related to the dissertation*

1. Kathó Ágnes, Szatmári Imre, Papp Gábor, Joó Ferenc: **Fahéjaldehid szelektív redukciója vízdoldható ruténium(II)-foszfinkomplexekkel**  
MTA Szervetlen és Fémorganikus Kémiai Munkabizottság ülése  
Zsórifürdő, 2009. május 08.

2. Szatmári Imre, Kathó Ágnes: **Fahéjaldehid szelektív redukciója *i*-propanol-víz elegyben vízdoldható Ru(II)-foszfán komplexekkel**  
43. Komplexkémiai Kollokvium  
Siófok, 2009. május 27-29.
3. Kathó Ágnes, Bertók Ágnes, Udvardy Antal, Szatmári Imre, Papp Gábor, Torma Krisztián, Susmit Basu, Voronova Krisztina, Horváth H. Henrietta, Ambroz Almássy, Czégény Csilla Enikő, Ósz Katalin, Horváth Henrietta, Csajbók Éva, Joó Ferenc: **Klórozott szénhidrogének redukív dehalogénezése**  
MKE 1. Nemzeti Konferencia  
Sopron, 2011. május 22-25.

*Az értekezés témakörében bemutatott posztterek/ Poster presentations related to the dissertation*

1. Szatmári Imre, Papp Gábor, Prof. Dr. Joó Ferenc, Dr. Kathó Ágnes: **Fahéjaldehid szelektív redukciója propán-2-ol/víz elegyben vízdoldható Ru(II)-foszfán katalizátorral**  
XV. Nemzetközi Vegyészkonferencia  
Marosvásárhely, 2009. november 12-15.
2. Imre Szatmári, Gábor Papp, Ferenc Joó, Ágnes Kathó: **Selective reduction of cinnamaldehyde in propan-2-ol/water mixture with water-soluble Ru(II)-phosphane catalyst**  
17<sup>th</sup> International Symposium on Homogeneous Catalysis (ISHC-17)  
Poznan, Lengyelország, 2010. július 4-8
3. Szatmári Imre, Papp Gábor, Kathó Ágnes: **Fahéjaldehid redukciója víz-propanol elegyekben vízdoldható Rh-foszfán katalizátorral**  
MKE 1. Nemzeti Konferencia  
Sopron, 2011. május 22-25.

4. Imre Szatmári, Gábor Papp, Ferenc Joó, Ágnes Kathó: **Bicarbonate catalysis in the hydrogenation of cinnamaldehyde**  
11th International Conference on Carbon Dioxide Utilization  
Université de Bourgogne, Dijon, Franciaország, 2011. június 27-30.
  
5. Imre Szatmári, Gábor Papp and Ágnes Kathó: **Reductions of aldehydes in izopropanol-water mixtures catalyzed by water-soluble Rh-phosphane complex**  
18<sup>th</sup> International Symposium on Homogeneous Catalysis  
Toulouse, Franciaország, 2012. július 9-13.



**DEBRECENI  
EGYETEM**

**DEBRECENI EGYETEM  
EGYETEMI ÉS NEMZETI KÖNYVTÁR**

H-4002 Debrecen, Egyetem tér 1, Pf.: 400  
Tel.: 52/410-443, e-mail: publikaciok@lib.unideb.hu

Nyilvántartási szám: DEENK/283/2018.PL  
Tárgy: PhD Publikációs Lista

Jelölt: Szatmári Imre  
Neptun kód: AEQG83  
Doktori Iskola: Kémiai Tudományok Doktori Iskola  
MTMT azonosító: 10050643

### A PhD értekezés alapjául szolgáló közlemények

#### Idegen nyelvű tudományos közlemények külföldi folyóiratban (4)

1. **Szatmári, I.**, Papp, G., Joó, F., Kathó, Á.: Promoter effect of bicarbonate in hydrogenation of cinnamaldehyde catalyzed by a water-soluble Ru(II)-phosphine complex.  
*Inorg. Chim. Acta.* 472, 302-306, 2018. ISSN: 0020-1693.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2017.06.061>  
IF: 2.264 (2017)
2. Kathó, Á., **Szatmári, I.**, Papp, G., Joó, F.: Effect of 2-Propanol on the Transfer Hydrogenation of Aldehydes by Aqueous Sodium Formate using a Rhodium(I)-sulfonated Triphenylphosphine Catalyst.  
*Chimia.* 69 (6), 339-344, 2015. ISSN: 0009-4293.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.2533/chimia.2015.339>  
IF: 1
3. **Szatmári, I.**, Papp, G., Joó, F., Kathó, Á.: Unexpectedly fast catalytic transfer hydrogenation of aldehydes by formate in 2-propanol-water mixtures under mild conditions.  
*Catal. Today.* 247, 14-19, 2015. ISSN: 0920-5861.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2014.06.023>  
IF: 4.312
4. Papp, G., Horváth, H. H., Laurenczy, G., **Szatmári, I.**, Kathó, Á., Joó, F.: Classical and non-classical phosphine-Ru(II)-hydrides in aqueous solutions: many, various, and useful.  
*Dalton Trans.* 42 (2), 521-529, 2013. ISSN: 1477-9226.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/C2DT31793A>  
IF: 4.097





**DEBRECENI  
EGYETEM**

**DEBRECENI EGYETEM  
EGYETEMI ÉS NEMZETI KÖNYVTÁR**

H-4002 Debrecen, Egyetem tér 1, Pf.: 400  
Tel.: 52/410-443, e-mail: publikaciok@lib.unideb.hu

### További közlemények

#### Magyar nyelvű absztrakt kiadványok (1)

5. Kathó, Á., Bertók, Á., Udvardy, A., **Szatmári, I.**, Papp, G., Torma, K. G., Basu, S., Voronova, K., Horváth, H. H., Almási, A., Czégéni, C. E., Ósz, K., Horváth, H., Csajbók, É., Joó, F.:  
Klórozott szénhidrogének redukív dehalogénezése.  
In: MKE 1. Nemzeti Konferencia : 2012. május 22-25., Sopron. Szerk.: Magyar Kémikusok Egyesülete, MKE, [Budapest], 1, 2012.

**A közlő folyóiratok összesített impact faktora: 11,673**

**A közlő folyóiratok összesített impact faktora (az értekezés alapjául szolgáló közleményekre):  
11,673**

A DEENK a Jelölt által az iDEa Tudóstérbe feltöltött adatok bibliográfiai és tudománytermetriai ellenőrzését a tudományos adatbázisok és a Journal Citation Reports Impact Factor lista alapján elvégezte.

Debrecen, 2018.08.16.

