



**Katalitikusan aktív Ru(II)-hidridek vizsgálata
vizes oldatokban**

Doktori (PhD) értekezés

Papp Gábor

Témavezető: Dr. Joó Ferenc egyetemi tanár

Debreceni Egyetem
Természettudományi és Technológiai Kar
Debrecen, 2009

Ezen értekezést a Debreceni Egyetem Kémia Doktori Iskola Reakciókinetika és katalízis programja keretében készítettem a Debreceni Egyetem doktori (PhD) fokozatának elnyerése céljából.

Debrecen, 2009.....

Papp Gábor

Tanúsítom, hogy Papp Gábor doktorjelölt 2008-2009 között a fent megnevezett Doktori Iskola Reakciókinetika és katalízis programja keretében irányításommal végezte munkáját. Az értekezésben foglalt eredményekhez a jelölt önálló alkotó tevékenységével meghatározóan hozzájárult. Az értekezés elfogadását javaslom.

Debrecen, 2009.....

Dr. Joó Ferenc
egyetemi tanár

Katalitikusan aktív Ru(II)-hidridek vizsgálata
vizes oldatokban

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

Írta: Papp Gábor okleveles vegyész

Készült a Debreceni Egyetem Kémia Doktori Iskolája (Reakciókinetika
és katalízis programja) keretében

Témavezető: Dr. Joó Ferenc

A doktori szigorlati bizottság:

elnök: Dr. Rábai Gyula
tagok: Dr. Zsigmond Ágnes
Dr. M. Nagy Noémi

A doktori szigorlat időpontja: 2008. november 6.

Az értekezés bírálói:

Dr. Bányai István
Dr. Besenyei Gábor
Dr.

A bírálóbizottság:

elnök: Dr. Sóvágó Imre
tagok: Dr. Tóth Zoltán
Dr. Lázár István
Dr. Pápai Imre
Dr. Kaizer József
Dr.
Dr.

Az értekezés védésének időpontja: 2009.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés és célkitűzések	1
2. Irodalmi előzmények	3
2.1. Homogénkatalitikus hidrogénezési reakciók	3
2.2. Átmenetifém hidridek szerkezete	4
2.3. Vízoldható foszfin ligandumok	7
2.4. Ru(II) vízoldható foszfin komplexek	9
2.4.1. $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtpms})_2\}_2]$ és $[\text{RuCl}_2(\text{ptppms})_4]$ reakciója molekuláris hidrogénnel vizes oldatban	10
2.4.2. A $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtpms})_2\}_2]$ -ből kialakuló hidridek szerkezete	12
2.4.3. Fahéjaldehid redukciója molekuláris hidrogénnel vizes-szerves kétfázisú reakcióban $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtpms})_2\}_2]$ és $[\text{RuCl}_2(\text{ptppms})_4]$ katalizátorokkal	13
2.4.4. Fahéjaldehid redukciója hidrogénátviteli reakciókban	15
2.5.1. A hidrogéntárolás problémája, formiát/hangyasav rendszer katalitikus bontása	18
2.5.2. $\text{CO}_2/\text{NaHCO}_3$ redukciója $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtpms})_2\}_2]$ komplex katalizátorral	22
2.6. Ru(II)-karbonil komplexek vizes és nemvizes közegben	24
2.6.1. $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtpms})_3]$ komplex tulajdonságai	25
2.7. Hidroszilezési reakciók	29
3. Kísérleti anyagok és módszerek	32
3.1. Felhasznált anyagok és vegyszerek	32
3.2. Kísérleti módszerek és technikák	33
3.2.1. A képződő hidrido-komplexek szerkezetmeghatározása	33

3.2.1.1. A nyomás alatt képződő hidrido-komplexek	
T_1 illetve T_2 relaxációs időinek a meghatározása	35
3.2.1.2. A Na-formiátot tartalmazó rendszerekben használt	
NMR-technikák	36
3.2.2.1. Hidrogénezési, hidroszililezési reakciók kivitelezése	37
3.2.2.2. Hidrogénezési, hidroszililezési reakciók analízise	38
4. Eredményeim és értékelésük	39
4.1. Atmoszférikus hidrogén nyomáson [$\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2$]-ből	
képződő hidrid szerkezetének meghatározása lúgos	
oldatokban	39
4.2. Fahéjaldehid szelektív redukciója savas oldatokban	
nagyobb hidrogén nyomás alatt	41
4.3. Kis- és közepes-hidrogén nyomás alatt képződő hidridek	
szerkezete különböző pH-kon	43
4.3.1. A savas oldatokban képződő <i>transz</i> - $[\text{RuH}_2(\text{mtppps})_4]$	
szerkezetének meghatározása	44
4.3.2. Gyengén bázikus oldatokban képződő	
$[\text{RuH}_2(\text{H}_2)(\text{mtppps})_3]$ szerkezetének meghatározása	50
4.4. A $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtppps})_3]$ komplex katalitikus	
tulajdonságai	53
4.4.1. A klorid-koncentráció hatása a fenilacetilén és a	
fahéjaldehid hidrogénezésére	54
4.4.2. A pH hatása a fenilacetilén és a fahéjaldehid	
hidrogénezésére	59
4.4.3. Fenilacetilén és fahéjaldehid hidroszililezése	60
4.4.3.1. Fenilacetilén hidroszililezése vizes-szerves kétfázisú	
rendszerben	62

4.4.3.2. Fahéjaldehid hidroszililezése vizes-szerves kétfázisú rendszerben	63
4.5.1. Fahéjaldehid hidrogénátviteli redukciója Na-formiátról víz-izopropanol elegyben	70
4.5.2. A <i>transz</i> -[RuH ₂ (HCOO)(<i>mtp</i> pms) ₃]-komplex szerkezetének meghatározása	76
5. Összefoglalás	83
6. Summary	88
7. Irodalomjegyzék	93

A dolgozatban szereplő rövidítések és triviális nevek magyarázata

pta	1,3,5-triaza-7-foszfatriciklo[3.3.1.1 ^{3,7}]dekán
mtppms	3-difenilfoszfinobenzolszulfonsav nátrium-sója
ptppms	4-difenilfoszfinobenzolszulfonsav kálium-sója
mtpts	3,3',3''-foszfintriilbenzolszulfonsav nátrium-sója
ptpts	4,4',4''-foszfintriilbenzolszulfonsav nátrium-sója
PPh₃	trifenil-foszfin
TOF	óránkénti katalitikus ciklusszám, turnover frequency (átalakult szubsztrátum)/(katalizátor × idő) ⁻¹ , mol/(mol·h)
T₁	transzverzális relaxációs idő
T₂	longitudinális relaxációs idő
fahéjaldehid	<i>E</i> -3-fenil-prop-2-énal
dihidrofahéjaldehid	3-fenil-propanal
fahéjalkohol	3-fenil-prop-2-énol
dihidrofahéjalkohol	3-fenil-propanol
<i>i</i>-PrOH	2-propanol
DFT	sűrűségfüggő elmélet
THF	tetrahidrofurán
celloszolv	2-metoxi-etanol

1. Bevezetés és célkitűzés

A homogén katalízis előnyei közé elsősorban a katalizátorok jelentős aktivitása és szelektivitása tartozik. Az ipar számára is alkalmazhatóvá tételük legfőbb akadálya az, hogy a legtöbb esetben a katalizátor nehezen választható el a termékektől illetve a szubsztrátumtól.

Már régóta számos próbálkozás történik arra, hogy a fémkomplex katalizátor a reakció végén lehetőleg teljes mértékben visszanyerhető és újabb folyamatokban ismételten felhasználható legyen. Több esetben is próbálkoztak a katalizátor szilárd hordozón történő megkötésével, azonban ez a katalitikus aktivitás vagy a szelektivitás csökkenésével, és egyéb újabb problémák megjelenésével (pl.: leoldódás) járt. Nagyobb sikert értek el azokban az esetekben, amikor két, egymással nem elegyedő oldószert alkalmaztak. Az egyik oldószer a katalizátort, a másik pedig a szubsztrátumot illetve a reakció termékeket tartalmazta.

A legtöbb átalakítandó szubsztrátum szerves vegyület, melyek többsége csak szerves oldószerben oldódik, így ez képezheti a szerves fázist, a másik fázis pedig a katalizátor vizes oldata lehet. Ehhez természetesen a katalizátort kellett vízzoldhatóvá tenni. Ezt a legkönnyebben elérni a ligandum hidrophil tulajdonságának növelésével lehet, amelynek egyik általános módja a szulfonálás. Az így kapott vegyületek, mint például a szulfonált tercier foszfinok jó vízzoldékonysággal rendelkeznek, ezáltal átmenetifémekkel alkotott komplexeik is oldódnak vízben. Az iparban elsősorban a háromszorosan szulfonált trifenil-foszfint (*mtppts*) alkalmazzák, azonban modellkísérletekhez illetve laboratóriumi munkában a leggyakrabban a monoszulfonált trifenil-foszfint (*mtpms*) használják.

A Debreceni Egyetem Fizikai Kémia Tanszékén a *mtp* felhasználásával már számos ruténium(II)- és ródium(I)-komplexet állítottak elő és elsősorban vízdoldható szubsztrátumok hidrogénezésében illetve vizes szerves kétfázisú rendszerekben modellvegyületek (pl.: fahéjaldehid) hidrogénezésében vizsgálták őket.

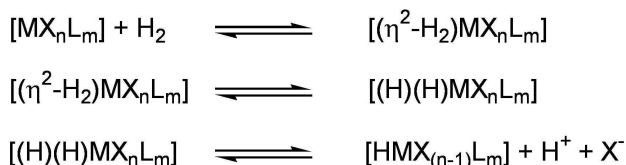
A Ru(II) vízdoldható foszfinkomplexei különféle hidrogénforrásokkal (H_2 , szilánok, $HCOONa/H_2O$) reagálva a körülményektől (oldószer, H_2 -nyomás, pH, klorid-koncentráció) rendkívül változatos hidrido származékokat képeznek és ezt döntően befolyásolja a katalizált folyamatok sebességét és szelektivitását. Doktori munkám céljával azt tűztem ki, hogy ezeket a Ru(II)-hidrideket azonosítsam, meghatározzam oldatfázisban mutatott szerkezetüket és megállapítsam katalitikus folyamatokban játszott szerepüket.

2. Irodalmi előzmények

2.1. Homogénkatalitikus hidrogénezési reakciók

A homogénkatalitikus hidrogénezési reakciók az egyik leggyakrabban tanulmányozott katalitikus reakciók. A VIII oszlop fémkomplexei a legaktívabb hidrogénező katalizátorok közé tartoznak.

A hidrogénezési reakciók aktív köztitermékei rendszerint hidridokomplexek. Kubas és munkatársai fedezték föl [1] az első dihidrogén komplexet a $[(\eta^2\text{-H}_2)\text{W}(\text{CO})_3(\text{PCy}_3)_2]$ -t. Az $(\eta^2\text{-H}_2)$ -tartalmú komplexek, hidrogén addíciót követően, a katalitikus hidrogénezési reakciókban a heterolitikus hidrogén aktiválás kulcs intermedierei lehetnek [2], mivel számos esetben a koordinált dihidrogén ligandum viszonylag könnyen deprotonálódik (**1. ábra**).



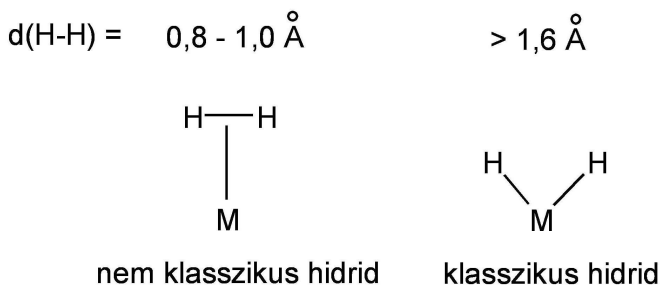
1. ábra: Heterolitikus hidrogén aktiválás

Stabilis $(\eta^2\text{-H}_2)$ -tartalmú komplexek képződésére példa a $[\text{H}_2\text{Ir}(\eta^2\text{-H}_2)\text{Cl}(\text{P}(i\text{-Pr})_3)_2]$ amely reverzibilisen vesz [3] hidrogén molekulát, míg a $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ aktív olefin hidrogénező katalizátor esetében feltételezik, hogy $[(\eta^2\text{-H}_2)\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ komplexen keresztül történik a hidrogén heterolitikus aktiválása, a $[\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3]$ képződése közben.

2.2. Átmenetifém hidridek szerkezete

Az átmenetifém hidridek összetételének, szerkezetének felderítése már régóta kutatott tématerület, mivel meghatározó szerepük lehet a katalitikus folyamatok lejátszódásában. Az átmenetifém komplexek döntő többsége szerves oldószerekben ismert elsősorban a ligandumok és ezek által a komplexek hidrofób sajátsága miatt. Ezért a belőlük kialakuló hidridek is szerves oldatokban ismertek. Vizes közegben kialakuló átmenetifém hidridek lényegesen ritkábbak.

Az átmenetifém hidridek két nagy csoportba sorolhatók a hidrogén koordinációjának módja szerint (2. *ábra*).



2. *ábra*: Átmenetifém hidridek csoportosítása

Annak eldöntésére, hogy az egyes hidridek hova sorolhatók számos módszer ismeretes, mint például, röntgen- illetve neutron-diffrakciós szerkezet meghatározás, IR-spektroszkópia, NMR-spektroszkópia. Általánosságban elmondható, hogy az NMR-spektroszkópiát használják a leggyakrabban, ha nem sikerül egykristályt növesztetni az adott komplexből. Az NMR spektroszkópiai mérésekből a legjellemzőbb adatok a csatolási állandók, például foszfin-komplexek esetében a $J(\text{HP})$,

vagy ha HD cserére van lehetőség az oldatban a $J(\text{HD})$ értékek (*1. táblázat*) [4].

	$M(\eta^2\text{-H}_2)\text{L}_n$	$M(\text{H})_2\text{L}_n$	$M(\eta^2\text{-HD})\text{L}_n$	$M(\text{H})(\text{D})\text{L}_n$
$J(\text{HP})$ Hz	0-6	>10		
$J(\text{HD})$ Hz			34-25	<5

1. táblázat: Csatolási állandó értékek átmenetifém hidridekben

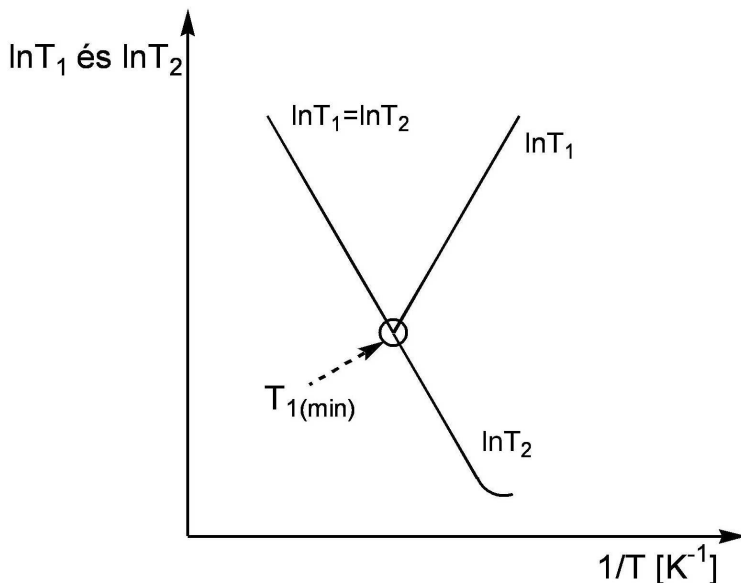
Számos esetben azonban az NMR-spektroszkópiás mérés során olyan spektrumokat kapunk amelyek egyáltalán nem jellemzőek, semmilyen multiplicitással nem rendelkeznek, általában több ppm széles elnyúlt jelcsoportot adnak szobahőmérsékleten. Ennek elsődleges oka lehet például a szobahőmérsékleten lejátszódó cserefolyamatok sebességének nagysága. Ezt a minta hűtésével ki lehet küszöbölni [5], és megfelelően alacsony hőmérsékleten – ami jelenthet akár (-70)-(-100)°C-t – a jelek multiplicitása megjelenik és belőle szerkezeti információk levezethetők.

Van azonban számos olyan probléma ami határt szab ennek a hőmérséklet csökkentésnek, mint például az oldat megfagyása. Ebből a szempontból a vizes oldatok csak egy igen szűk hőmérséklet intervallumban vizsgálhatók. 1988-ban Crabtree és munkatársai kidolgoztak egy módszert arra, hogy hogyan lehet viszonylag egyszerű mérésekkel eldönteni egy adott átmenetifém poli-hidridről, hogy az „klasszikus” vagy „nem klasszikus” [6].

Megállapították, hogy a transzverzális relaxációs idő (T_1) függ a hőmérséklettől és egy minimum görbe szerint változik. Ez a minimum

nagymértékben függ a HH távolságtól a komplexen belül, és minél kisebb ez a távolság, annál gyorsabb lesz a relaxáció. A molekuláris H₂-t tartalmazó úgynevezett nem klasszikus hidridekben a legkisebb a HH távolság és a H₂ gyors rotációs mozgása miatt a relaxáció gyorsabb lesz. Megfogalmaztak egy úgynevezett T₁-kritériumot, miszerint ha a T_{1(min)} kisebb, mint 60 ms, akkor nem klasszikus hidridről beszélünk, illetve ha nagyobb, mint 90 ms, akkor klasszikus fém-hidrid kötés van a molekulában.

Megállapították ugyanakkor azt is, hogy a hőmérséklet növelésével az úgynevezett longitudinális relaxációs idő (T₂) a T_{1(min)}-hoz tartozó hőmérsékleti érték felett egyenlővé válik (**3. ábra**), vagyis ha különböző hőmérsékleteken megmérjük a T₁ és T₂ értékeket és azokat az ábrán látható linearizált formában ábrázoljuk, akkor az egyenesek metszéspontja kiadja a T_{1(min)} értékét. Ez abban az esetben lehet fontos ha a T_{1(min)} értéke olyan hőmérséklettartományba esne ahol már nem tudunk mérni például az oldószer megfagyása, vagy az esetleges magas hőmérséklet miatti nagy oldószer gőznyomás miatt.



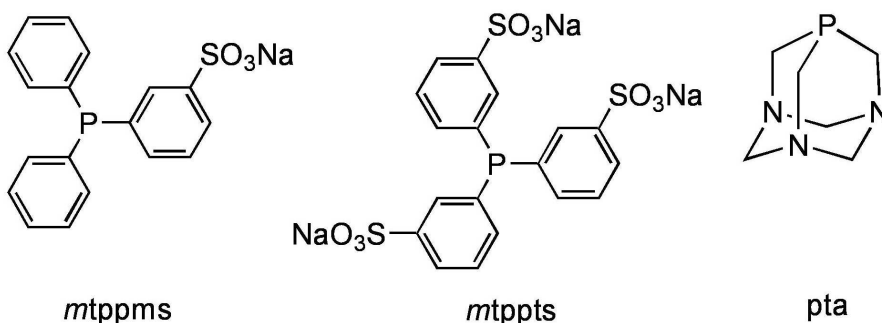
3. ábra: $T_{1(\min)}$ meghatározása realzációs idő hőmérsékletfüggéséből

Az 1970-as évektől kezdődően számos nem klasszikus hidridet azonosítottak [7], azonban ezekre általában jellemző, hogy szerves oldószerekben képződnek, szobahőmérsékleten nem stabilisak, és könnyen kicserélhetők más molekulákra, mint például N_2 , H_2O , stb. Vizes oldatokban képződő nem klasszikus hidridre csak néhány példa ismert az irodalomban, azonban megállapították, hogy a képződő dihidrogént tartalmazó komplexek meglepően stabilisak [8, 9].

2.3. Vízoldható foszfin ligandumok

A katalizátorok vízben való oldódása nagymértékben függ a komplex hidrofil természetétől, melyet leginkább a ligandum oldhatósága befolyásol.

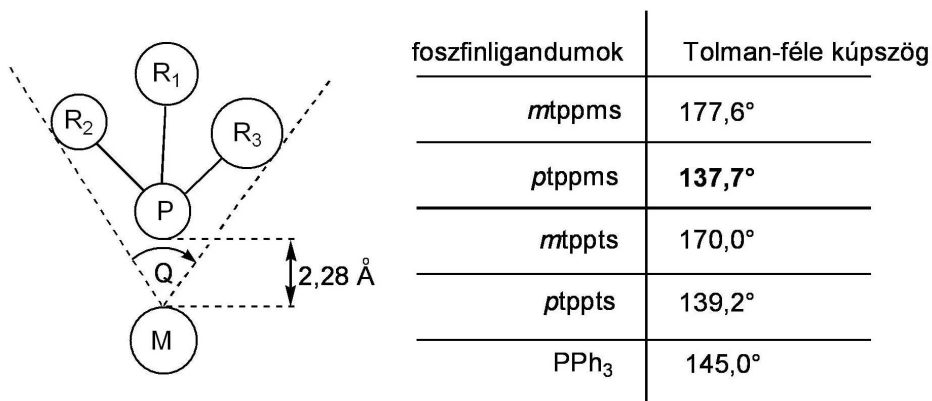
Néhány semleges ligandum vízoldható, mivel képes a körülötte levő vízmolekulákkal erős hidrogén-kötéseket kialakítására. Az ilyen ligandumok általában tartalmaznak néhány nitrogén és oxigén atomot, mint pl. 1,3,5-triaza-7-foszfatriciklo[3.3.1.1]dekán (pta) (4. ábra). Szulfonált vagy alkil-szulfátot tartalmazó tercier-foszfín ligandumok a legjelentősebb vízoldható ligandumok a fémorganikus kémiában, mivel a pH viszonylag széles tartományában jól oldódnak vízben, az iparban is jelentős szerepük van (pl. *mtpms* = 3-difenilfoszfínbenzolszulfonát, *mtppts* = 3,3',3''-foszfínotriilbenzolszulfonát, stb) (4. ábra).



4 ábra: Vízoldható foszfin származékok

Doktori munkám során elsősorban a monoszulfonált trifenilfoszfint és ennek Ru(II) komplexeit vizsgáltam. A *mtpms*-t Ahrland [10] és munkatársai már 1958-ban előállították. Fémkomplexeinek egyensúlyi vizsgálatait Arhland majd J. Bjerrum [11] publikálta és megállapították, hogy nagy hasonlóságot mutat az igen széles körűen vizsgált nem szulfonált trifenil foszfínnal. A szulfonáto csoport a koordinációban általában nem vesz részt, a kialakuló komplexek stabilisak.

A *mtpms*-hez hasonlóan a *ptpms*-t is már a 60-as években előállították Schindlabauer és munkatársai [12]. Diplomamunkám során vizsgáltam a *ptpms*-t [13] és számos hasonló tulajdonságot állapítottam meg, mint a *mtpms* esetében. Egy érdekes tulajdonsága ennek a ligandumnak, hogy térkitöltése sokkal kisebb, mint a *mtpms*-é, ezért koordinációs tulajdonságai megváltoznak. Kristályszerkezeti paramétereiből sikerült kiszámolni a térkitöltésre jellemző Tolman-féle kúp-szög [14], ami a hasonló foszfin ligandumoknak egy jellemző paramétere (5. ábra).



5. ábra: Tolman-féle kúp-szög számítása és néhány példa

2.4. Ru(II) vízdoldható foszfin komplexek

A Ru(II)-trifenil foszfinnal [15,16,17] alkotott komplexe igen régóta ismert átmenetifém-foszfin komplex, amelynek tulajdonságairól számos irodalom számol be. Szilárd állapotban halogén hidas dimer formájában ismert, ami jellemzően stabilisabb, mint a megfelelő monomer forma.

A $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2]_2$ -nal analóg *mtppps*-t tartalmazó komplexet Joó és munkatársai már a 70-es években előállították és katalitikus tulajdonságait vizsgálták [18]. Azt találták, hogy szilárd formában a PPh_3 -t tartalmazó komplexhez hasonlóan a $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ is dimer formában stabilizálódik. Szerves oldószerekben nem vízben viszont jól oldódó, sárgás-barna színű, levegőn stabil szilárd anyag. Oldatban viszonylag könnyen oxidálódik, ezért alkalmazása során fokozottan ügyelni kell a levegő kizárására, a teljesen inert körülmények biztosítására.

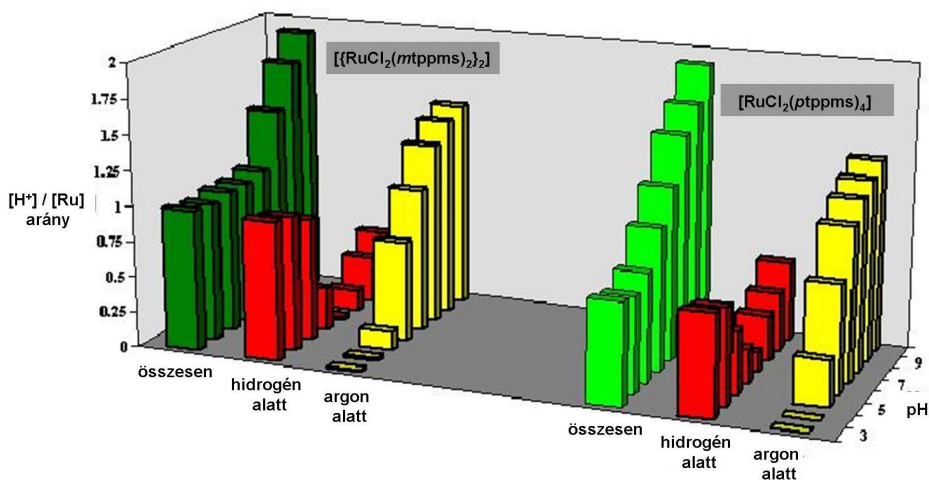
A *ptpps*-t tartalmazó analóg komplex előállítása egy egyszerű ligandumcserés reakcióval történik a megfelelő nem szulfonált foszfint tartalmazó komplexből [19]. Kisebb térkitöltésének köszönhetően a központi fémhez 4 ligandum kapcsolódik [20], szilárd formában hasonlóan stabilis a *mtppps*-t tartalmazó komplexhez.

2.4.1. $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ és $[\text{RuCl}_2(\text{ptpps})_4]$ reakciója molekuláris hidrogénnel vizes oldatban

Általában ezeket a komplexeket kis molekulák aktiválásban alkalmazzák, mint például hidrogénezési, hidroformilezési [21] folyamatokban. Egy érdekes példa a kis molekulák aktiválására a CO_2 - HCO_3^- hangyasavvá történő hidrogénezése [22].

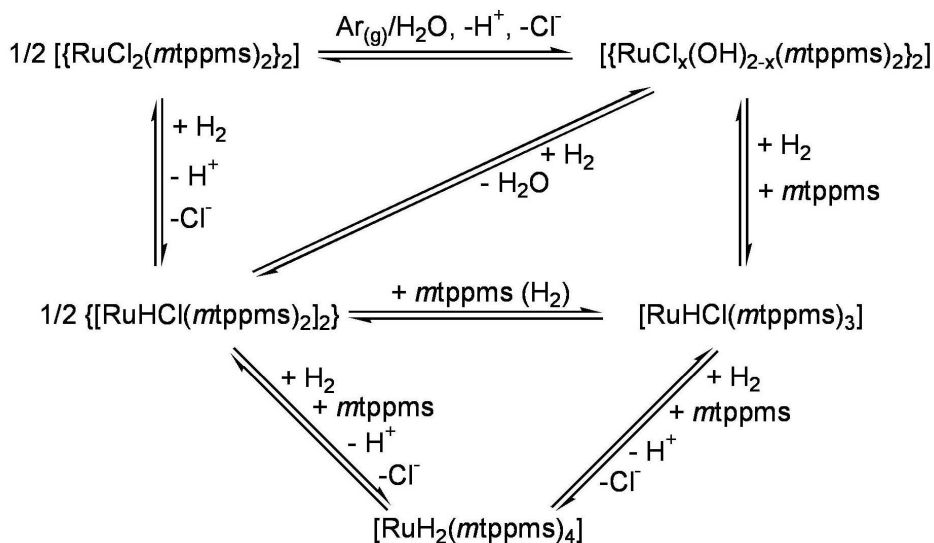
Fontos tehát kideríteni, hogy milyen reakció játszódik le a komplex és a kis molekula között. Kutatócsoportunkban elsősorban hidrogénezési reakciók vizsgálatával foglalkozunk, ezért a vizes közegben a komplex és a molekuláris hidrogén között lejátszódó reakció tanulmányozása elsődleges.

A $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ vízben a megfelelő hidroxo komplexek képződése közben hidrolizál. Ha az oldaton hidrogént buborékolatunk keresztül akkor a komplex heterolitikusan hasítja a molekuláris hidrogént és H^+ képződése közben a megfelelő fém-hidridek képződnek, amelyek összetétele nagymértékben függ az alkalmazott vizes oldat pH-jától. Ezen fém-hidridek képződése a képződő proton miatt viszonylag egyszerű pH-metriás vizsgálattal követhető (6. ábra).



6. ábra: A termelt proton mennyisége $\text{Ar}_{(g)}$ illetve $\text{H}_{2(g)}$ alatt

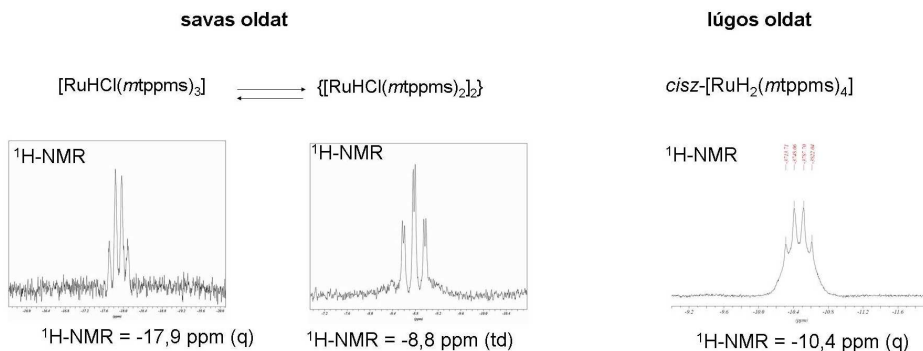
A titrálási eredmények és NMR vizsgálatok alapján a 7. ábrán látható egyensúlyi rendszert javasolták [23]. Jól látható, hogy mind a vizes oldat pH-jának, mind pedig az alkalmazott foszfin feleslegnek jelentős szerepe van a kialakuló hidridek összetételében.



7. ábra: Ru(II) – mtppps komplexek kialakulása vizes közegben

2.4.2. A $\{[\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2]_2\}$ -ből kialakuló hidridek szerkezete

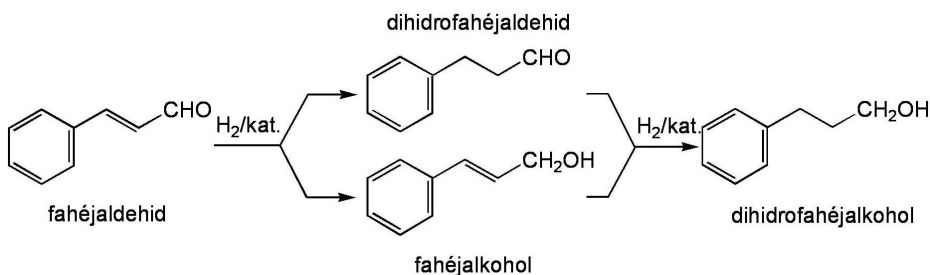
A fém-hidridek összetétel vizsgálatára ^1H és ^{31}P NMR méréseket is végeztek [23]. Összefoglalva a 8. ábrán látható, hogy savas oldatokban atmoszférikus hidrogén nyomás alkalmazása mellett képződik a $[\text{RuHCl}(\text{mtppps})_3]$ monomer és dimer formája, amelyek egyensúlyban vannak egymással. A pH növelésével és újabb H_2 molekula reakciójával pedig a *cisz*- $[\text{RuH}_2(\text{mtppps})_4]$ hidrid képződik, amelyet irodalmi analógiák alapján azonosítottak, mint tetrakiszfoszfin komplexet [24]. Jól látszik az ábrán az is, hogy a kialakuló hidridekben általában több *mtppps* van, mint a kiindulási komplexben, vagyis feleslegben való alkalmazásuk elengedhetetlen feltétele a hidridek képződésének.



8. ábra: Ru-mtppps hidridek $^1\text{H-NMR}$ spektruma

2.4.3. Fahéjaldehid redukciója molekuláris hidrogénnel vizes-szerves kétfázisú reakcióban $\{[\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2]_2\}$ és $[\text{RuCl}_2(\text{ptpps})_4]$ katalizátorokkal

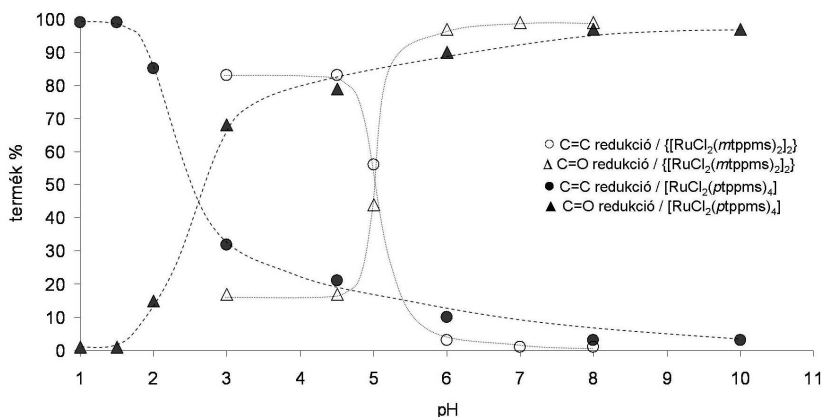
A $\{[\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2]_2\}$ -komplexet – más szubsztrátumok mellett – telítetlen karbonsavak hidrogénezési reakcióban alkalmazták katalizátor prekursoraként homogén oldatokban. Vizes-szerves kétfázisú katalízisben is aktív katalizátornak bizonyultak ezek a komplexek. Egy érdekes példa a *transz*-fahéjaldehid hidrogénezése (**9. ábra**) vizes-szerves kétfázisú reakcióban.



9. ábra: Fahéjaldehid szelektív hidrogénezése

A fahéjaldehid nagyon jó modellvegyületnek bizonyult, mivel mind C=C mind C=O kettős kötést tartalmaz, amelyek hidrogénezése eltérő reakció utakon mehet. Kovács és munkatársai megvizsgálták reakció szelektivitásának a pH-val történő változását, és azt tapasztalták, hogy savas oldatokban elsősorban a CC kettős kötés hidrogénezése játszódik le, míg lúgos oldatokban a CO kettős kötés redukciója a kedvezményezett. Általános tapasztalat szerint a savas oldatban képződő monohidrid az alkének kettős kötésének redukcióját katalizálja, míg a lúgos oldatban képződő dihidrid a karbonil szén-oxigén kettős kötés hidrogénezését segíti elő. A lejátszódó katalitikus folyamat mechanizmusára is tettek javaslatot [23].

Mivel a *ptppms* analóg komplexből is hasonló hidridek képződnek, mint a $[\{RuCl_2(mtpms)_2\}_2]$ -komplexből, ezért nem volt meglepő, hogy a pH-hatására hasonló szelektivitás váltást tapasztaltunk a fahéjaldehid hidrogénezésében [20,23]: **10. ábra**.



10. ábra: A szelektivitás változása fahéjaldehid hidrogénezésében $[\{RuCl_2(mtpms)_2\}_2]$ és $[RuCl_2(ptppms)_4]$ katalizátorok esetében

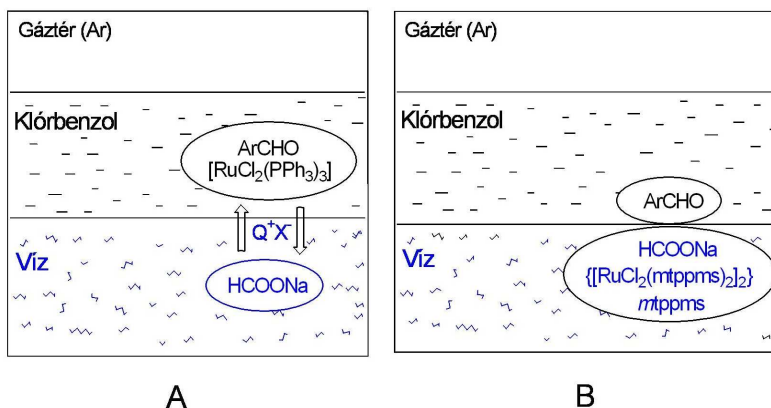
2.4.4. Fahéjaldehid redukciója hidrogénátviteli reakciókban

A hidrogénezési reakciók egy másik csoportját képezik az úgynevezett hidrogénátviteli reakciók, amikor a hidrogén forrás nem a hidrogén gáz, hanem valamilyen egyéb szerves vagy szervetlen vegyület amely a reakció körülményei között képes hidrogén átadására. Az ilyen típusú reakciók egyik nagy előnye, hogy nem kell a gyúlékony, robbanásveszélyes H₂-gázzal dolgozni. Továbbá a hidrogén számos oldószerben rosszul oldódik ezért igen magas nyomások alkalmazása is szükséges lehet a megfelelő oldott hidrogén koncentráció eléréséhez. A H₂ gáz helyettesítése amiatt is fontos lehet, hogy a hidrogénátviteli folyamatokat lényegesen egyszerűbb készülékekben tudjuk kivitelezni.

A leggyakrabban alkalmazott hidrogén források a hasonló hidrogénezési reakciókban az izopropanol/bázis rendszer vagy például a hangyasav és sói. Például Backvall és Chowdhury vizsgálta különböző ketonok hidrogénátviteli reakcióban történő hidrogénezését [25], ahol hidrogénforrásként *i*-PrOH-t és katalitikus mennyiségű bázist (KOH) alkalmaztak míg a katalizátor a [RuCl₂(PPh₃)₃] komplex volt.

Blum és munkatársai azt tapasztalták, hogy az aromás aldehidek egyszerűen redukálhatók a megfelelő benzil-alkohollá kétfázisú rendszerben, fázisátvivőként kvaterner ammónium-sókat, H-forrásként Na-formiát vizes oldatát, katalizátorként pedig a szerves fázisban oldott [RuCl₂(PPh₃)₃] komplexet használva [26] (11. ábra: A).

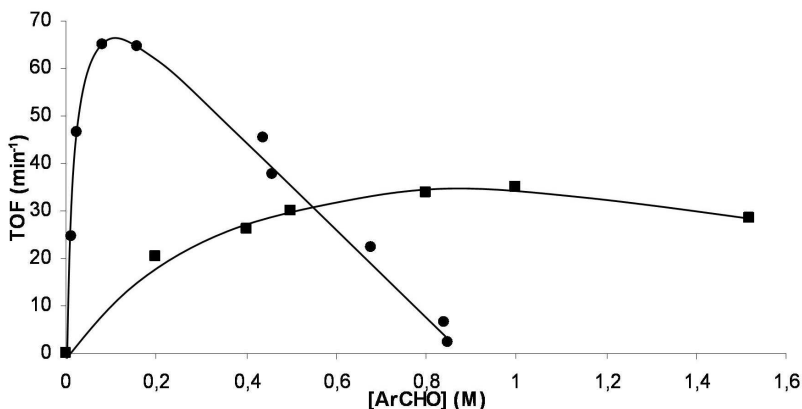
Bényei és munkatársai is vizsgálták az aromás aldehidek Na-formiátról történő redukcióját, a vízoldható [{RuCl₂(mtpms)₂}]₂ katalizátor alkalmazásával a 11. ábra: B összetételű rendszerben [27].



11. ábra: Aromás aldehidek redukciója hidrogénátviteli reakcióban vizes-szerves kétfázisú rendszerekben.

A reakciókat 80 °C-on és 5 M-os formiát oldattal végrehajtva nemcsak jó hozamokat mértek, de több kedvező hatást is észleltek. Így például nincs szükség fázisátvivő alkalmazására, ami a jellegénél fogva mindkét fázisban oldódik, ezért szennyezi a terméket. Továbbá a katalizátor ilyenkor a vizes fázisban található, így nemcsak hogy nem szennyezi a terméket, de ismételt felhasználása is lehetséges.

Míg Blum és munkatársai jelentős mértékű szubsztrátum-inhibícióról számoltak be, ami azt eredményezte, hogy a szubsztrátumra nézve kb. 0,9 M-os oldatban megszűnt a redukció (12. ábra), addig a vízőldható foszfinnal végzett reakciókban, bár kisebb óránkénti katalitikus ciklusszámokat (TOF) mértek híg oldatokban, de a sebesség tömény oldatokban is csak igen kevéssé csökkent.



12. ábra: Szubsztrátum-inhibíció az aldehidek Na-formiáttal való redukciójában (katalizátor: ● $[RuCl_2(PPh_3)_3]$; ■ $[RuCl_2(mtpms)_2] + mtpms$)

A különbséget azzal magyarázták, hogy amikor a szubsztrátum és az aldehid egy fázisban van akkor valamilyen Ru-aldehid komplex képződik ami gátolja a HCOONa-tal való reakciót. Azonban a vízben oldott katalizátor még nagy aldehid-koncentráció esetén is csak jóval csekélyebb (a szerves oldószer és a víz között megoszlatási hányados által meghatározott) mennyiségű, vízbe beoldódó szubsztrátummal kerül kapcsolatba. Így nem akadályozza a katalizátor és a H-forrás között lejátszódó reakciót ezáltal nem gátolja a katalitikusan aktív hidrogénező átmenti komplex kialakulását.

Ajjou és munkatársai megvizsgálták számos aldehid és keton redukcióját kétfázisú hidrogénátviteli reakcióban [28]. Katalizátorként *in situ* előállított Rh/mtppts katalizátort alkalmaztak, míg hidrogén forrásként *i*-PrOH/Na₂CO₃ szerepelt. Azt tapasztalták, hogy az általuk alkalmazott katalitikus rendszer alkalmas mind alifás mind pedig aromás ketonok és aldehidek redukciójára a megfelelő alkohol származékok

keletkezése mellett. A katalizátort sikerült számos esetben újra felhasználni jelentős aktivitás csökkenés nélkül.

2.5.1. A hidrogéntárolás problémája, formiát/hangyasav rendszer katalitikus bontása [29]

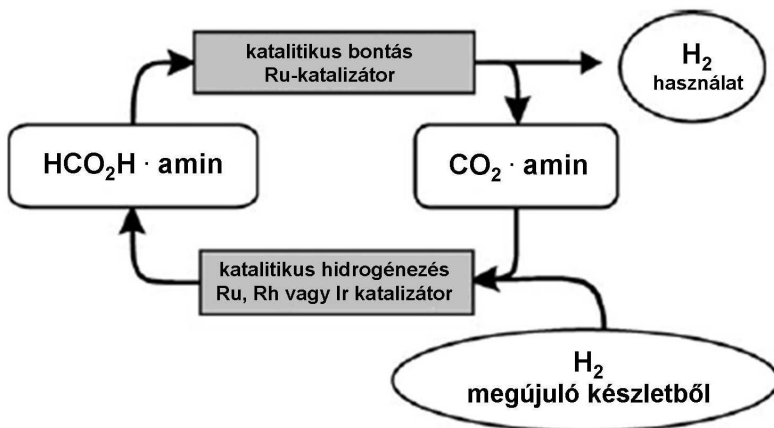
Napjaink egyik fontos kérdése, hogy a foszilis tüzelőanyagok alkalmazását milyen más energiatermelő folyamatokkal lehetne helyettesíteni, hiszen előbb utóbb számolnunk kell ezek elfogyásával. Igen nagyszámú kutatás foglalkozik ennek a problémának a megoldásával, ahol a megfelelő mennyiségű energia gazdaságos előállítása mellett a környezetbarát technológia kidolgozása is az elsődleges szempontok között van

A környezetbarát energiaforrások egyik családját az úgynevezett üzemanyagcellák alkotják, amelyeket már számos területen sikeresen alkalmaznak (tengeralattjárók, űrhajózás, stb.). Az üzemanyagcellák egyik típusa a „protoncsere membrán üzemanyagcella” (PEMFC), amely H_2 -ből és O_2 -ből vizet állít elő energiatermelés közben. Az ehhez a reakcióhoz szükséges H_2 előállítását leggyakrabban az ún. vízgáz reakcióval végzik, amikor is H_2O -ból és CO -ból CO_2 és H_2 keletkezik. Az így kapott hidrogén azonban sokszor szennyezett lehet szén-monoxiddal, ami viszont az üzemanyagcellában található katalizátort mérgezi. Ebből kifolyólag kutatások folynak olyan iparilag is alkalmazható hidrogéntermelő folyamat kidolgozására ami CO mentes H_2 -gázt ad.

Egy másik nagy jelentőséggel bíró kérdés a hidrogén tárolása illetve szállítása. A H_2 -gázt nagynyomású tartályokban illetve folyékony halmazállapotban lehet tárolni, ami a felhasználhatóság szempontjából

sokszor bonyolult technológiát igényel. Mindezen problémákra megoldást jelenthet, ha a hidrogént valamilyen könnyebben kezelhető formában „tároljuk”.

Beller és munkatársai [30,31] illetve Laurenczy és munkatársai [32,33] egymástól függetlenül egy „új”, hidrogén tárolásra alkalmas anyagot javasoltak: a CO_2 -ot (13. ábra).

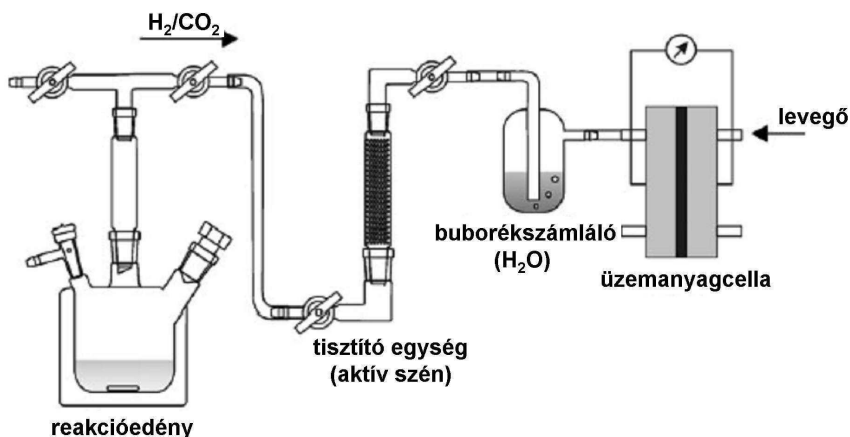


13. ábra: CO_2 -ciklus a hangyasav/amin hidrogén tároló rendszerben.

Az ábrából kitűnik, hogy tulajdonképpen két katalitikus folyamat játszódik le, míg az egyik a hangyasav katalitikus bontása H_2 -re és CO_2 -ra, a másik folyamat a képződő CO_2 visszaalakítása HCOOH -vá. A két folyamat katalizátora lehet különböző és néhány esetben ugyanaz is. További előnye lehet a hidrogén tárolásra javasolt ilyen rendszereknek, hogy a keletkező CO_2 -ot visszaalakítja kiindulási anyaggá, így nem szennyezik a környezetet.

Beller és munkatársai számos amin bázist és Ru-katalizátort találtak aktívnak ebben a rendszerben, meghatározták a hangyasav bontás

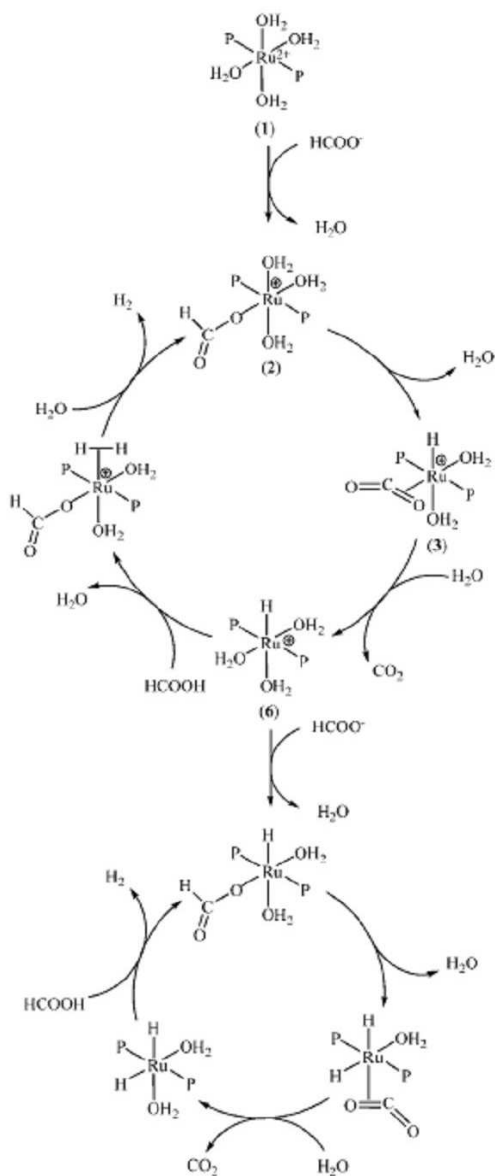
optimális körülményeit és a gyakorlatban is alkalmazták a hidrogéntermelő reakciót egy üzemanyagcella táplálására (14. ábra).



14. ábra: Beller és munkatársai által épített és hangyasav bontásából származó hidrogént használó működő üzemanyagcella vázlatja.

Laurency és munkatársai egy hasonló összeállítást készítettek annyi különbséggel, hogy a $HCOOH/HCOONa$ vizes oldatában $Ru/mtppts$ alkalmaztak katalizátorként [33]. Ugyanez a kutatócsoport részletesen tanulmányozta a katalitikus rendszerben képződő közttermékeket nagy nyomású NMR-technikával, IR-spektroszkópiával [34]. Mérési eredményeiket DFT számításokkal is alátámasztották.

A 15. ábrán az általuk javasolt reakciómechanizmus látható. A mechanizmus tulajdonképpen két egymással versengő katalitikus ciklust mutat be.



15. ábra: A HCOOH/HCOONa bontásának javasolt mechanizmusa

A $[\text{RuH}(\text{mtppts})_2(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ -komplex képződését és további reakcióját tartják a katalitikus ciklus kulcslépésének.

Mindkét példából látszik, hogy a korábbi fejezetben részletezett hidrogénátviteli reakció hidrogénforrása a HCOOH/HCOONa egyéb katalitikus folyamatokban is jelentős szerepet játszhat. Tulajdonképpen a HCOOH/HCOONa katalitikus bomlásának/bontásának –ami valójában a hidrogénátviteli reakciók mellékreakciója– kulcsfontosságú szerep juthat az üzemanyagcellák hidrogénforrásaként is. Ezért a HCOOH/HCOONa valamilyen katalitikus folyamatban való képződése illetve bontása mindenképpen érdeklődésre tarthat számot az iparilag is fontos alkalmazások körében.

2.5.2. CO₂/NaHCO₃ redukciója [{RuCl₂(mtppps)₂]₂ komplex katalizátorral

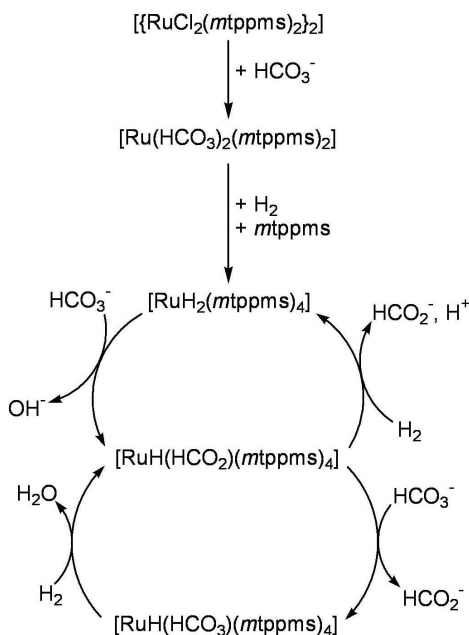
A széndioxid redukációjának első kísérleti megvalósítását Vol'pin 1972-ben közölte [35] –CO₂ és H₂ reakciójában metil-formiát képződését tapasztalták metanolos oldatban– majd Inoue és munkatársai számoltak be [36] átmenetifém-foszfin katalizátorok sikeres alkalmazásairól hasonló rendszerekben.

Vizes közegben Taqui Khan és munkatársai a K[RuCl(EDTA-H)]•H₂O-komplexet találták alkalmas katalizátornak a CO₂ redukciójában [37]. Később Leitner és munkatársai számoltak be hangyasav képződésről Ru- és Rh-mtppts komplexeket alkalmazva katalizátorként a széndioxid hidrogénezésében [38].

A nátrium-formiátról történő hidrogénátviteli reakciókban a hidrogénezett termék mellett képződik még CO₂ is, ami vizes oldatokban HCO₃⁻-al tart egyensúlyt. Elek és munkatársai azt tapasztalták, hogy a [{RuCl₂(mtppps)₂]₂-komplex a CO₂ hidrogénezését is katalizálja [22].

Továbbá azt is leírták, hogy nemcsak a széndioxid, de a NaHCO_3 és akár egyéb karbonátok is (pl. CaCO_3) hidrogénezhetők formiáttá.

A lejátszódó reakció mechanizmusára a 16. ábrán látható mechanizmus javaslatot tették.



16. ábra: NaHCO_3 hidrogénezésének mechanizmusa
 $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ katalizátorral.

Megállapították, hogy már viszonylag enyhe körülmények (50°C , 10 bar H_2) között is jelentős katalitikus cikluszámokat (TOF) lehet elérni. Sikerült szilárd formában preparálniuk a $[\text{Ru}(\text{HCO}_3)_2(\text{mtppps})_2]$ -komplexet (szerkezetét ^{13}C - és ^{31}P -NMR-rel, IR-spektroszkópiával, valamint elemanalízissel igazolták), amely argon alatt vízben nem oldódik, azonban amint hidrogén gázt juttattak az oldatba a komplex beoldódik és megindul a formiát képződése.

A feltételezett reakciómechanizmusban számos olyan komplex féleség van amelyek szerepet játszhatnak egyéb katalitikus folyamatokban is. Hiszen a $\text{HCO}_3^-/\text{H}_2/\text{HCO}_2^-$ rendszer megfelel a nátrium-formiátról történő hidrogénátviteli reakciók körülményeinek. Valószínűsíthető, hogy a folyamatban szereplő hidrido-formiáto illetve a hidrido-hidrogénkarbonáto komplexek szerepet játszhatnak a hidrogénátviteli reakciók lejátszódásában is.

2.6. Ru(II)-karbonil komplexek vizes és nemvizes közegben

A $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ -komplex katalitikus tulajdonságait Sánchez-Delgado és munkatársai behatóan tanulmányozták homogénkatalitikus rendszerekben aldehidek és ketonok hidrogénezésében [39,40,41]. Azt tapasztalták, hogy kis mennyiségű víz nagyban segíti ezeket a hidrogénezési folyamatokat.

Szintén nemvizes közegben történő alkalmazásokról számoltak be a szerkezetileg nagyon hasonló $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{H}_2\text{O})(\text{PPh}_3)_3]\text{BF}_4$ [42] illetve a $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{NCMe})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ [43] kationos komplexek esetében. Mindkét komplexet sikeresen alkalmazták hidrogénezési és hidroformilezési reakciókban katalizátorként.

Ezen komplex féleségek nemvizes közegben történő alkalmazására –mint azt láttuk a korábbi fejezetekben is– a vízben oldódó terciér-foszfin ligandumok használata ad lehetőséget.

2.6.1. [RuHCl(CO)(mtppps)₃] komplex tulajdonságai

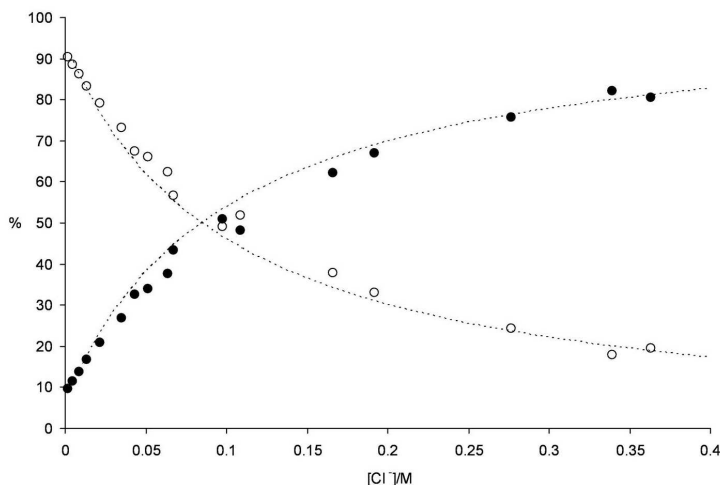
A nemvizes közegben alkalmazott karbonil-komplex katalizátorok egy érdekes és széles körben tanulmányozott példája a [RuHCl(CO)(PPh₃)₃]. Leggyakrabban hidroszililezési reakciók katalizátoraként alkalmazzák. Ennek vizes közegben is oldható analógját Joó és munkatársai [44] már a '70-es években előállították, azonban alkalmazásokról vizes-szerves kétfázisú rendszerekben csak kevés közlemény számol be. Kutatócsoportunkban Horváth Henriettával közösen kezdtünk el foglalkozni a komplex tulajdonságainak felderítésével. Kezdeti eredményeinkről doktori dolgozatában [45,46] már be is számolt 2007-ben.

Legelőször új eljárást kellett kidolgoznunk a [RuHCl(CO)(mtppps)₃]-komplex előállítására, ugyanis amit Andriollo és munkatársai javasoltak [47], az olyan terméket eredményez ami nagy mennyiségű mtppps-t tartalmaz szennyezésként.

A szerzők egy vizes-szerves kétfázisú ligandumcserés eljárást dolgoztak ki, amiben toluol-víz elegyben végzik a PPh₃ cseréjét mtppps-re. A szerves fázisban oldják a [RuHCl(CO)(PPh₃)₃]-kompleket inert körülmények között, majd ezt keverik össze 8-szoros feleslegben alkalmazott mtppps-t tartalmazó vízzel. A ligandumok cseréje után a komplex átkerül a vizes fázisba és annak szárazra párlásával nyerik a terméket. Azonban ezzel a módszerrel a feleslegben alkalmazott szulfonált foszfin szennyezi a terméket, ami egyrészt így nem egységes –a különböző sarzsokban előállított termékekben változhat a felesleg ligandum aránya– másrészt számos katalitikus reakció van ahol ismert, hogy a ligandum feleslege gátolja a reakció lejátszódását.

Az általunk javasolt előállítás is a nem szulfonált trifenilfoszfint tartalmazó komplexből indul ki. Azonban a kétfázisú ligandumcsere helyett egy oldószerkeletben végzett PPh_3 -*mtppps* cserét javasoltunk. A komplexet CHCl_3 -ban oldjuk (természetesen inert körülmények alkalmazása mellett), majd ehhez a *mtppps* THF-os oldatát keverjük. Az elegyben mind a kiindulási komplex mind pedig a *mtppps* kiválóan oldódik, azonban a PPh_3 -*mtppps* csere megtörténte után a keletkező $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtppps})_3]$ már nem oldódik ebben az oldószerkeletben és kiválik szilárd formában. Az így kapott termék előállítása jóval tisztább anyagot szolgáltat (gyakorlatilag nem tartalmaz feleslegben *mtppps*-t), illetve az előállítás is egyszerűbb hiszen nem szükséges magas hőmérséklet alkalmazása és a vizes oldat inert körülmények között történő bepárlása helyett is csak szűrést kell alkalmazni.

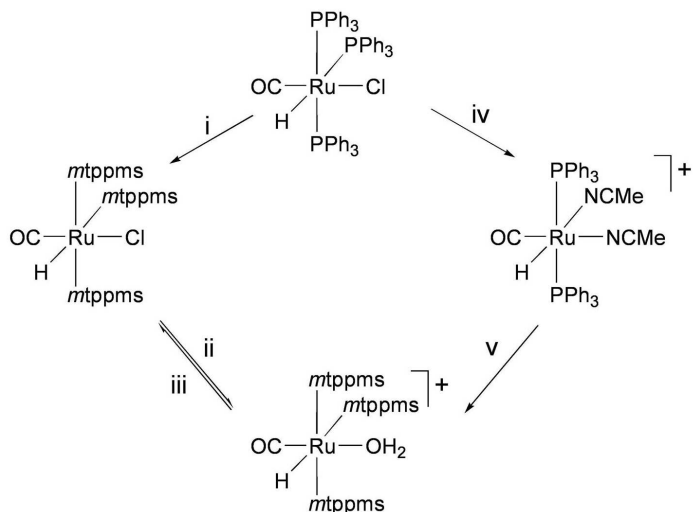
A komplex minőségét NMR-spektroszkópián ellenőriztük és egy igen érdekes jelenségre lettünk figyelmesek. A CD_3OD -ben felvett spektrum (^1H - és ^{31}P -NMR) megegyezik az irodalomban közölt spektrumokkal, azonban ha ugyanezt a mérést $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ -ben végezzük el akkor a spektrális adatokban nagy változást tapasztalhatunk. Kiderítettük, hogy a spektrumok megváltozásának hátterében a komplex akválódása áll (17. ábra).



17. ábra: A $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtppps})_3]$ akválódási egyensúlya.
 (○: $[\text{RuH}(\text{H}_2\text{O})(\text{CO})(\text{mtppps})_3]^+$, ●: $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtppps})_3]$)

A 17. ábrán látható eloszlásgörbéből kiszámoltuk az egyensúlyra jellemző egyensúlyi állandó értékét 25°C-ra ami $9,8 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1}$ értékűnek adódott.

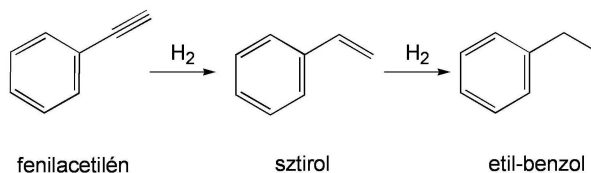
Annak megvizsgálására, hogy a kétféle komplex katalitikus tulajdonságaiban van-e különbség, mindenképpen szükség volt a kloridmentes akvakomplex előállítására. Erre is kidolgoztunk egy eljárást, ami a 18. ábrán látható.



i: mtppps, THF/CHCl₃ 1:1 % (v/v) 40° ii H₂O 25°, iii NaCl 25°
 iv MeCN, Na[BF₄], reflux v: mtppps, H₂O, THF/CHCl₃ 2:1 % (v/v) 40°

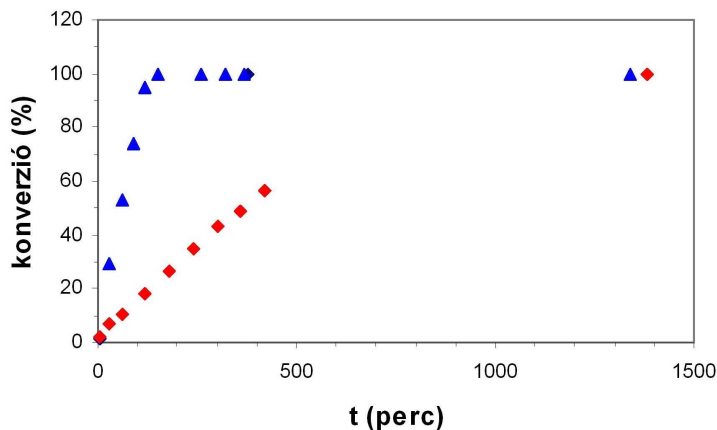
18. ábra: A $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtppms})_3]$ és a $\{[\text{RuH}(\text{H}_2\text{O})(\text{CO})(\text{mtppms})_3]\text{BF}_4\}$ előállítás.

Horváth Henrietta doktori dolgozatában számos példán keresztül bemutatta, hogy néha igen jelentős különbség van a kloro- és az akva-komplex katalitikus tulajdonságaiban. Ennek egyik szép példája a fenilacetilén hidrogénezése (19. egyenlet).



19. ábra: A fenilacetilén hidrogénezése

A kapott eredmények a 20. ábrán láthatóak.



20. ábra: Fenilacetilén hidrogénezése $p(\text{H}_2) = 1 \text{ atm}$, $T = 60^\circ\text{C}$, $[\text{Ru}] = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{fenilacetilén}] = 6,25 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, ▲: $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtpms})_3]$,
◆: $[\text{RuH}(\text{H}_2\text{O})(\text{CO})(\text{mtpms})_3]\text{BF}_4$

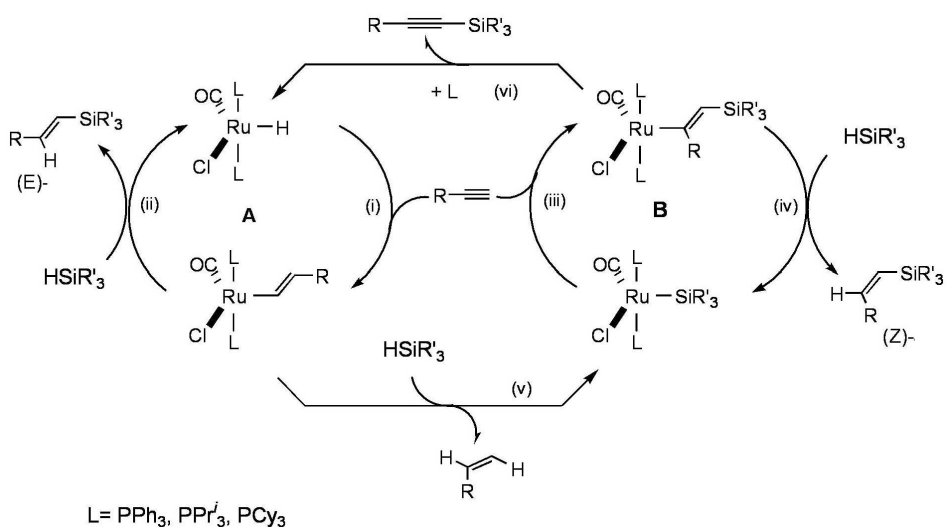
A 20. ábrából szépen látszik, hogy az akva-komplex jóval lassabban katalizálja a fenilacetilén hidrogénezését, mint a megfelelő kloro-komplex. Szelektivitásbeli különbség azonban nem észlelhető a két komplex között, hiszen amíg a rendszer tartalmaz fenilacetilént addig csak ez hidrogéneződik sztirollá (a sztirol hidrogénezése etilbenzollá egy sokkal lassabb folyamat, ami csak a fenilacetilén teljes mennyiségének elfogyása után indul be).

2.7. Hidroszilezési reakciók

A telítetlen vegyületek redukciójának legelterjedtebb módszereiről, úgymint a hidrogénezés és a hidrogén-transzfer reakciók a korábbiakban már részletesebben beszámoltam. A hidrogénátviteli reakciók csoportjába tartoznak az úgynevezett hidroszililezési reakciók, amelyek szintén valamilyen átmenetifém-komplex katalizátor

segítségével játszódnak le. A hidroszililezés hasonlóan más hidrogénátviteli reakciókhoz nem igényel olyan drasztikus körülményeket, mint néhány esetben a hidrogénezés (nyomás, hőmérséklet). Hidroszililezés közben tulajdonképpen a hidrogén-transzfer ágens a SiHR_3 ($\text{R} = \text{alkil, aril, stb.}$) szelektív addíciója játszódik le a többszörös kötésre, amely többszörös kötést tartalmazó telítetlen vegyületek lehetnek ketonok, iminek, alkinek, alkének, stb.

Az alkinek hidroszililezésének mechanizmusára már 1965-ben javaslatot tett Chalk és Harrod [48] (21. ábra, **A** ciklus) amelynek kulcslépése egy koordinált alkén (vagy alkin) fém-hidrogén kötésbe történő beékelődése melyet az alkil (vagy alkenil) és szilil ligandum redukzív eliminációja követ.



21. ábra: Alkinek hidroszililezésének mechanizmusa.

Később javasoltak egy másik katalitikus folyamatot is, melyet módosított Chalk-Harrod mechanizmusnak neveztek el (21. ábra, **B** ciklus). Ebben a

koordinált alkén (vagy alkin) a fém-szilícium kötésbe ékelődik, ezt követi a β -szililalkil (vagy β -szililalkenil) és a hidrido ligandum redukzív eliminációja, mely a hidroszililezett termékekhez vezet. A két katalitikus ciklus két vonalon kapcsolódik, kapcsolódhat egymáshoz.

Az A ciklusnak megfelelő hidroszililezést a monohidridkomplex által kiváltott hidrogénezéssel rokon folyamatnak tekintik, ugyanis az aktív katalitikus forma a szilán oxidatív addíciója által monohidridkomplexxé alakul, ezzel létesít koordinációs kötést az alkin [49].

A hidroszililezés leggyakrabban alkalmazott átmenetifém komplex katalizátorai általában a Ru, Rh valamilyen terciérfoszfínnal alkotott komplexei, mint például a $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$, $[\text{RhH}_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ vagy éppen a számunkra is fontos $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$.

3. Kísérleti anyagok és módszerek

3.1. Felhasznált anyagok, vegyszerek

A doktori munkám során használt Ru(II)-komplexek előállítása irodalmi receptúrák alapján történt [50]. A $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtppps})_3]$ komplex előállításának kidolgozásában magam is részt vettem [46], azonban ezen katalizátor előállításának a részletes tárgyalása már szerepel Győrváriné Dr. Horváth Henrietta doktori értekezésében.

A ligandumként használt 3-difenilfoszfinobenzolszulfonát (*mtppps*) előállítását szintén irodalomban közölt leírás alapján végeztem [10].

A komplex előállításához a $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ egy részét a Johnson-Matthey bocsátotta rendelkezésünkre, más részét a Sigma-Aldrich-től szereztük be. A reakciók során használt oldószerek nagy részét a Spektrum 3D Kft szállította, míg a nagy tisztaságú 2-metoxi-etanol a Sigma-Aldrich-től érkezett.

A hidrogénezési reakciókban használt hidrogén gáz (99,5%) valamint az inert technikában alkalmazott gázok argon, nitrogén (99,99%) a Linde cég termékei. A reakciók során alkalmazott puffer-oldatokat reagens minőségű Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 illetve Na_3PO_4 sókból készítettem, minden esetben kalibrált pH-mérővel mértem a pH-t (a kalibráló pufferek a Fluka szállította).

Az NMR mérésekben használt nagy tisztaságú NMR-oldószereket (D_2O , MeOD, CD_3OD , CDCl_3 , CD_2Cl_2) a Cambridge Isotope Laboratories Inc.-től illetve a Sigma-Aldrich-től szereztük be.

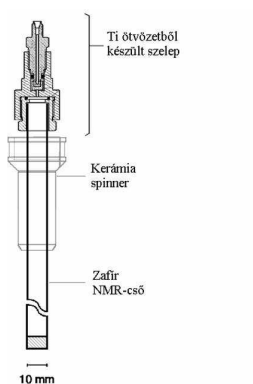
3.2. Kísérleti módszerek, technikák

3.2.1. A képződő hidrido-komplexek szerkezetmeghatározása

Az általam használt és előállított komplexek szerkezetének meghatározására szinte kizárólag NMR-technikát alkalmaztam.

Az NMR vizsgálatok (^1H 360 MHz, ^{13}C 90 MHz, és ^{31}P 146 MHz) BRUKER AV 360, AC 200, DRX 400 illetve DRX 600 készülékeken történtek. A ^{13}C NMR kémiai eltolódásokat a deuterált oldószer jeleihez, a ^{31}P eltolódásokat pedig a H_3PO_4 (85 %) standard jeléhez viszonyítottam. Általánosságban elmondható, hogy az NMR-mérésekhez nem tiszta deuterált oldószerket használtam, hanem azokat csak a szükséges mennyiségben adtam a megfelelő nem-deuterált oldószerhez (ez a legáltalánosabban használt metanol esetén 10-20 v/v% CD_3OD -t jelent). Illetve számos esetben alkalmaztam D_2O -val töltött kapillárist az NMR-méréshez, ekkor a lock-oláshoz szükséges deutérium mennyiséget az NMR-csőbe helyezett zárt kapilláris tartalmazta.

Mivel a képződő, elsősorban hidrido komplexek oldatban – gyakran csak nagyobb hidrogén nyomás alatt – képződnek, ezek szerkezet meghatározásában is a különböző NMR mérés technikákra támaszkodhattam. A közepes nyomású (20-100 bar) NMR-méréseket a Lausanne-i Szövetségi Műszaki Egyetemen (EPFL) végeztem a 22. ábrán látható zafír NMR csőben.



22. ábra: Közepes nyomású zafír NMR-cső vázlatja

Ezeket a méréseket elsősorban a nyomás alatt képződő hidridek hőmérséklet hatására bekövetkező változásait követésére végeztem. A minták elkészítésénél minden esetben teljesen oxigénmentes környezetben kellett dolgozni, amit a Lausanne-i mérések során dry-box segítségével valósítottam meg, míg itthoni munkám során úgynevezett Schlenk-technikát alkalmaztam a levegőmentes környezet biztosítására.

A Debreceni Egyetemen kis nyomás (2-8 bar) alatt végzett NMR-méréseket az erre alkalmas úgynevezett „Wilmad[®] quick pressure valve”-NMR csőben végeztem.

Az NMR-mérésekhez használt minták elkészítésének az általános sorrendje mindig a következő volt: először a szilárd alkotókat – általában a Ru-komplex, ligandum, esetenként hidrogén donor (pl.: HCOONa) – bemértem az NMR-csőbe, majd a csövet a szilárd anyagokkal együtt oxigénmentesítettem, ezután pedig a korábban már oxigénmentesített oldószereket injekciós fecskendővel jutattam a csőbe vagy szeptumon keresztül, vagy pedig argon áram ellenében. A szilárd komponensek

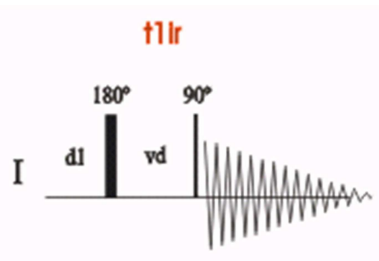
oldása után pedig a megfelelő nyomású hidrogént szelepek segítségével juttattam a csőbe.

A ligandumként használt *mtp*ms szerkezetének és tisztaságának meghatározására az NMR-spektroszkópia mellett alkalmaztam infravörös-spektroszkópiát (IR), és nagynyomású folyadékkromatográfiát (HPLC) is.

3.2.1.1. A nyomás alatt képződő hidrido-komplexek T_1 illetve T_2 relaxációs időinek a meghatározása

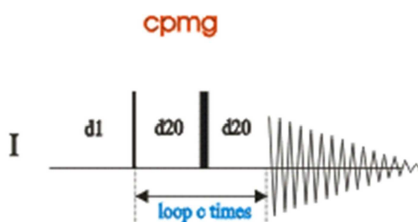
Ezen méréseket BRUKER AV 360-as készüléken végeztem. Az irodalmi részben már részletezett hőmérséklet hatás miatt, minden egyes hőmérsékleten meghatároztam mind a transzverzális mind a longitudinális relaxációs időket a következő impulzus-szekvenciák alkalmazásával.

Mindkét esetben a dinamikus NMR-spektroszkópiában általánosan alkalmazott impulzus-szekvenciát használtam. A T_1 meghatározását a **tlir** (inversion-recovery experiment, 23. ábra) szekvenciával végeztem, ahol az általam változtatott idő paramétert (τ) a program a vd-listából olvassa ki (vd-vel a kísérletek során szisztematikusan változtatott τ inkrementált időparamétereket tartalmazó listát jelölöm).



23. ábra: T_1 -meghatározására használt impulzus-szekvencia

A T_2 mérések pedig a **cpmg** (Carr-Purcell-Meiboom-Gill sequence experiment, 24. ábra) impulzus-szekvenciával történtek. Ebben az esetben pedig a τ idő paraméter a $d20-180^\circ-d20$ echo idők („loop c times”, 23. ábra) n-szeres ismétlődésével áll elő, amit a programban a vc-lista változtatásával adtam meg.



24. ábra: T_2 -meghatározásához használt impulzus-szekvencia

Mindkét esetben a mérések megfeleltek a $d1 > 5 \times T_1$ kritériumnak. A relaxációs idők számításához a következő két egyenletet használtam fel: $I = I_0 \{1 - 2e^{(-\tau/T_1)}\}$ illetve $I = I_0 e^{(-\tau/T_2)}$, ahol az I és I_0 értékek megfelelnek az egyes jelek intenzitásának, a τ idő pedig az egyes mérések során általam változtatott idő-paraméter. Majd ezen egyenletek felhasználásával Matlab programmal illeszttem a mérési pontokat és az illesztett görbe egyenletéből számoltam a megfelelő T_1 illetve T_2 értékeket.

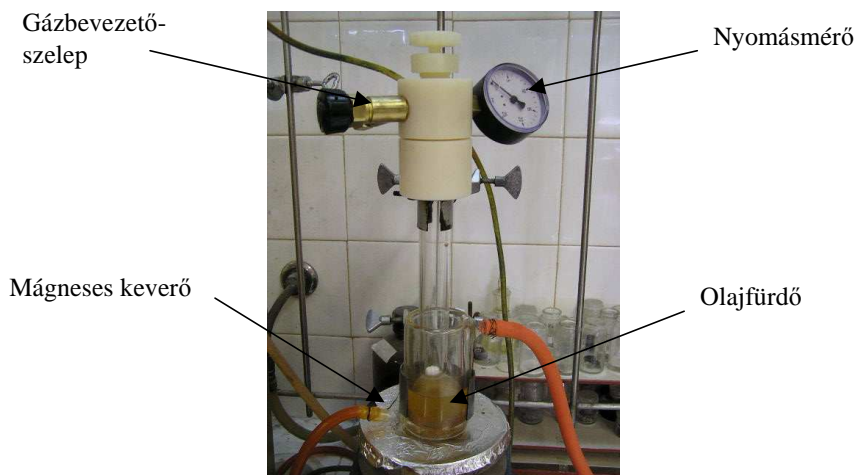
3.2.1.2. A Na-formiátot tartalmazó rendszerekben használt NMR-technikák

A ^{31}P - ^{31}P COSY NMR-spektrum felvételéhez a **cosyqf** mérőfájlt használtam, míg a $^1\text{H}\{x \text{ ppm } ^{31}\text{P}\}$ jelszelektíven lecsatolt mérésekben a **zlgicw** (inverz gated decoupling) mérőprogram szolgált alapul, amelyet

úgy módosítottunk, hogy alkalmas legyen adott foszforhoz tartozó jel (kb. 1-1,5 ppm széles „ablakban”) szelektív lecsatolására.

3.2.2.1. Hidrogénezési, hidroszililezési reakciók kivitelezése

A nagyobb hidrogén-nyomás alatt végzett reakciókat házi készítésű vastag falú üvegreaktorokban végeztem amelyek hőmérsékletét termosztát segítségével szabályoztam (25. ábra)



25. ábra: Házi készítésű üvegreaktor képe

Azokban a reakciókban ahol nem volt szükség nyomás alkalmazására –pl. hidroszililezési reakciók–, ott egyszerű Schlenk-edény volt a reakciótér, természetesen itt is, mint minden esetben ügyelni kellett a teljesen oxigénmentes környezetre.

3.2.2.2. Hidrogénezési, hidroszililezési reakciók analízise

A hidrogénezési és hidroszililezési reakciók analízisét elsősorban gázkromatográfia alkalmazásával végeztem, amelyhez egy lángionizációs detektorral felszerelt HEWLETT-PACKARD 5890 Series II gázkromatográfot használtam. Az elválasztást CARBOWAX 30M kapilláriskolonnan valósítottam meg amelyet az Agilent Technologies-től szereztünk be.

Például a fahéjaldehid hidrogénezésének vizsgálatához a következő paramétereket használtam: $T_{inj.} = 250^{\circ}\text{C}$, $T_{det.} = 250^{\circ}\text{C}$, $T_{kolonna\ tér} = 130^{\circ}\text{C}$, $v_{(Ar)} = 1,4\text{ ml/perc}$, $split = 100:1$, $V_{(injektálás)} = 1\ \mu\text{L}$.

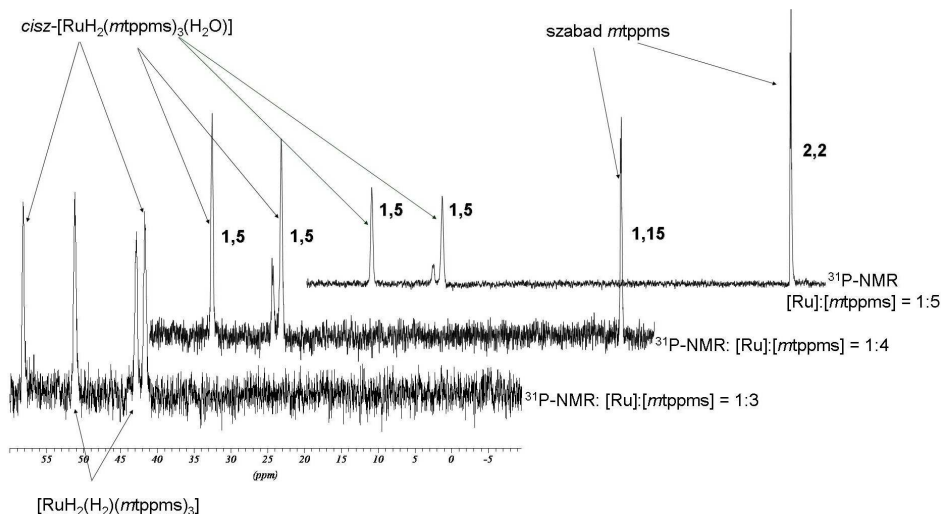
A hidrogénátviteli reakciók vizsgálatánál a reakciólegy homogén volt minden esetben, amelynek (általában) $1,0\text{ cm}^3$ -ét $1,0\text{ cm}^3$ toluollal extraháltam, majd az extraktumot szárítás után elemeztem a fent részletezett kromatográfias eljárással.

4. Eredményeim és értékelésük

4.1. Atmoszférikus hidrogén nyomáson $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ -ből képződő hidrid szerkezetének meghatározása lúgos oldatokban

Joó F. és munkatársai saját mérések alapján és irodalmi analógiára támaszkodva a $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ -ből foszfin feleslegben, lúgos közegben képződő hidridokomplexet *cisz*- $[\text{RuH}_2(\text{mtppps})_4]$ -ként azonosították. Számos kísérleti eredmény és elméleti számítás is megkérdőjelezte négy koordinált foszfin jelenlétét az adott körülmények között képződő hidridben. Kovács G. és munkatársai által elvégzett elméleti számítások a hasonló körülmények között képződő katalitikusan aktív hidrid szerkezetére a három koordinált foszfint valószínűsítik [51]. A négy foszfint tartalmazó komplex ugyanis a foszfinok nagy térigénye és az elektrosztatikus kölcsönhatások egy nagyon feszült rendszert eredményeznének. Valószínűbb három foszfin és egy H₂O a koordinációs sférában, vagyis egy akva-komplex képződése. A kvantumkémiaili számítások nyomán kísérletesen újra megvizsgáltam ezt a rendszert.

Ehhez egy egyszerű NMR-titrálást végeztem el, ahol a Ru/mtppps arányt változtattam az oldatban. Az eredmények a 26. ábrán láthatóak.

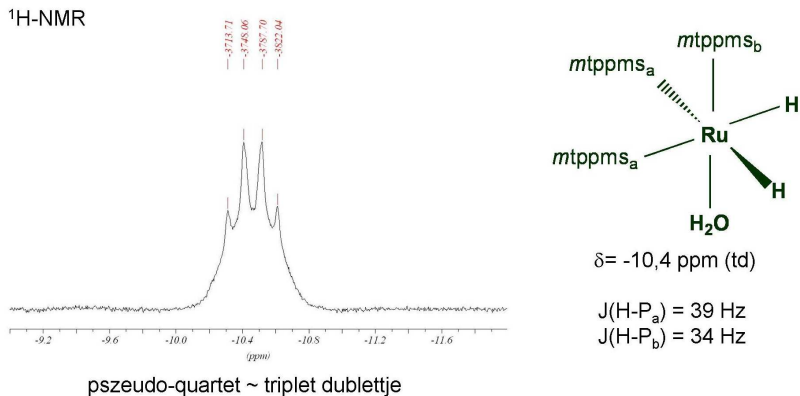


26. ábra: ^{31}P -NMR spektrumok lúgos oldatban (a jelek melletti számok az egymáshoz viszonyított arányokat jelölik)

$[\text{Ru}] = 0,034 \text{ M}$, 10 v/v% $\text{CD}_3\text{OD}/\text{H}_2\text{O}$, $p(\text{H}_2) = 1 \text{ bar}$

Az ábrából jól kitűnik, hogy ha a Ru:mtppps arányt 1:3-ra állítjuk, akkor gyakorlatilag nincs szabad foszfin az oldatban. Ha az arányt 1:4-re majd 1:5-re állítjuk akkor rendre a megfelelő mennyiségű (1 illetve 2) ekvivalens szabad foszfin jelenik meg a spektrumokon.

Megállapítható tehát, hogy a képződő Ru(II)-hidridben a Ru:mtppps arány 1:3. Figyelembe véve a ^1H -NMR spektrumot is a 27. ábrán feltüntetett szerkezetet állapítottam meg.



27. ábra: A *cis*-[RuH₂(H₂O)(mtppps)₃] ¹H-NMR spektrumának részlete és a komplex szerkezete (1 bar H₂ alatt, [Ru] = 0,03M, 10 v/v% CD₃OD/H₂O)

Az NMR jel multiplicitásából (A₂B típusú spektrum) megállapítható, hogy a koordinációs szférában két ekvivalens és egy az előbbiektől mágneseesen különböző foszfin található. A csúcsok távolságából pedig a megfelelő csatolási állandó értékek számolhatóak. Az ábrán látható térszerkezetet feltételezve a két hidrid mágneseesen ekvivalens, nincs két külön jel a ¹H-NMR spektrumban.

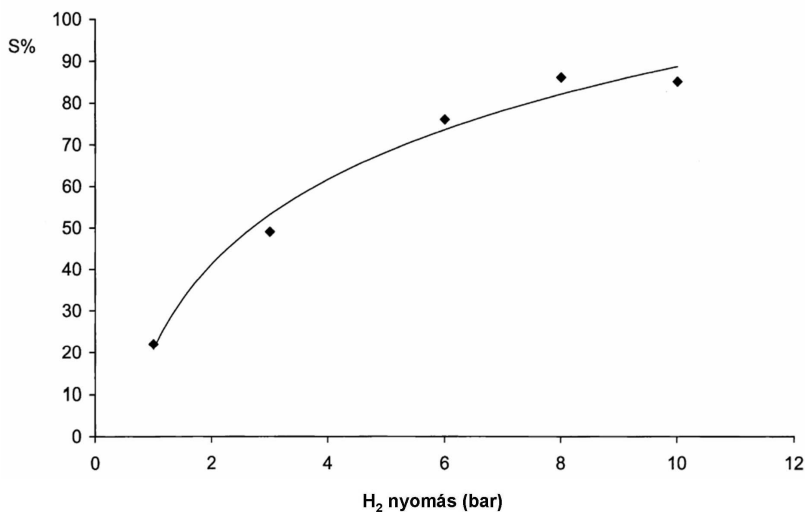
4.2. Fahéjaldehid szelektív redukciója savas oldatokban nagyobb hidrogén nyomás alatt

Mint azt a 2.4.3. fejezetben részletesen bemutattam a fahéjaldehid –mint modellvegyület, amely C=C és C=O telíthető kötések is tartalmaz egyszerre– regioszelektív hidrogénezése vizes-szerves kétfázisú rendszerekben fontos eredménye kutatócsoportunknak. Láthattuk, hogy a savas oldatban képződő monohidridek a C=C kettős kötést redukálják –

bár kisebb aktivitással, de szelektíven–, míg a bázikus oldatban képződő dihidrid a C=O kettős kötés redukációjában szelektív.

Néhány irodalomban megjelent közlemény [52] arról számol be, hogy fahéjaldehid illetve krotonaldehid hidrogénezésében, $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -ból és feleslegben alkalmazott *mtppts*-ből *in situ* előállított katalizátorral a mi vizsgálatainkhoz hasonló körülmények között 96-97%-ban fahéjalkohol illetve krotonalkohol képződik. Vagyis a C=O kettős kötés redukciója játszódik le. Ez azért érdemel figyelmet, mert az *in situ* előállított katalitikus rendszerek kémhatása –ha nincs előzetesen pufferelve a rendszer– savas a heterolitikus hidrogén bontás következtében képződő proton miatt. Az egyetlen jelentős különbség az irodalomban közölt katalitikus rendszerek illetve a kutatócsoportunk által használt rendszer között a hidrogén nyomás volt, ugyanis Grosselin és Mercier [53] valamint Hernandez és Kalck [54] is 30-40 bar hidrogén nyomást alkalmaztak az általunk alkalmazott 1 bar-ral szemben.

Az ellentmondások feloldása érdekében elvégeztem a fahéjaldehid hidrogénezését nagyobb hidrogén nyomás alkalmazásával vizes-szerves kétfázisú rendszerben, savas oldatban. A pH-t minden esetben 3,0 ml megfelelő pH-jú 0,2M-os foszfát pufferrel biztosítottam – gyakorlatilag ez volt a vizes fázis –, 3,0 ml klórbenzol volt a szerves fázis, 19 mg $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtpms})_2\}_2]$ (0,02 mmol) és 22,8 mg *mtpms* (0,057 mmol) volt a katalizátor a szubsztrátum pedig 100 μL fahéjaldehid (0,8 mmol) volt. A reakciókat állandó 80°C hőmérsékleten, nyomásálló üvegcső reaktorban hajtottam végre különböző hidrogén nyomásokat alkalmazva. A reakció végén a szerves fázis szárítása után gázkromatográfiával határoztam meg a termékösszetételt (3.3.2.2. fejezet).



28. ábra: A szelektivitás változása a hidrogén nyomással fahéjaldehyd hidrogénezése esetén, $pH = 3,04$.

A 28. ábrán feltüntetett S% (szelektivitás) a következő módon számoltam:

$$S\% = 100 \frac{\text{alkohol} - \text{aldehid}}{\text{alkohol} + \text{aldehid}}$$

A H₂-nyomás növelésével tehát a szelektivitás megfordul, vagyis a C=C kötés redukciója helyett a C=O kötés hidrogéneződik. Nyomás hatására bekövetkező regoszelektivitás váltásra eddig az irodalomban még nem volt példa.

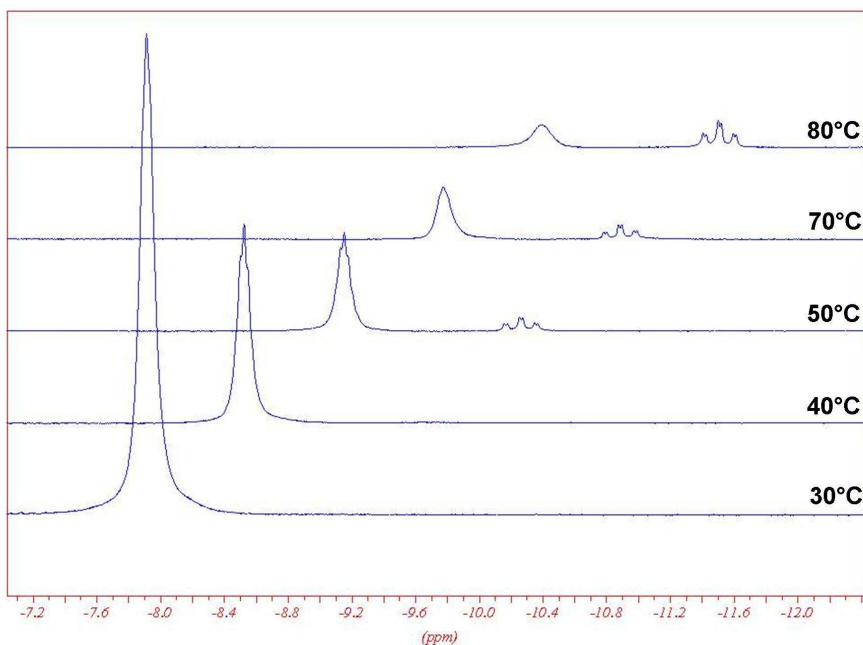
4. 3. Kis- és közepes-hidrogén nyomás alatt képződő hidridek szerkezete különböző pH-kon

A 4.2. fejezetben a fahéjaldehyd redukciójának szelektivitás váltása, valamint számos –irodalomban megjelent [57,58]– nyomás alatt végzett NMR mérés arra utalt, hogy a $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ vizes

oldatában nagyobb hidrogén nyomás alatt másfajta hidridféleségek képződnek, mint amiket atmoszférikus nyomás alatt már megmértünk. Ennek igazolása érdekében számos mérést végeztem kis- és közepes- H_2 nyomás alatt. A kísérleteket Lausanne-ban kezdtem ahol a kísérleti részben már bemutatott nagynyomású zafír-NMR csőben 100 bar H_2 -nyomás alatt történtek az első vizsgálatok. Kezdetben ugyanis úgy gondoltuk, hogy a kellően nagy hidrogén nyomás biztosítása nélkül nem fogunk értékelhető jeleket látni. Később bebizonyosodott, hogy nem szükséges nagyon nagy nyomás a mérések kivitelezéséhez, gyakorlatilag már kis túlnyomás (2-6 bar) is elegendő jól értékelhető NMR-spektrumok felvételéhez.

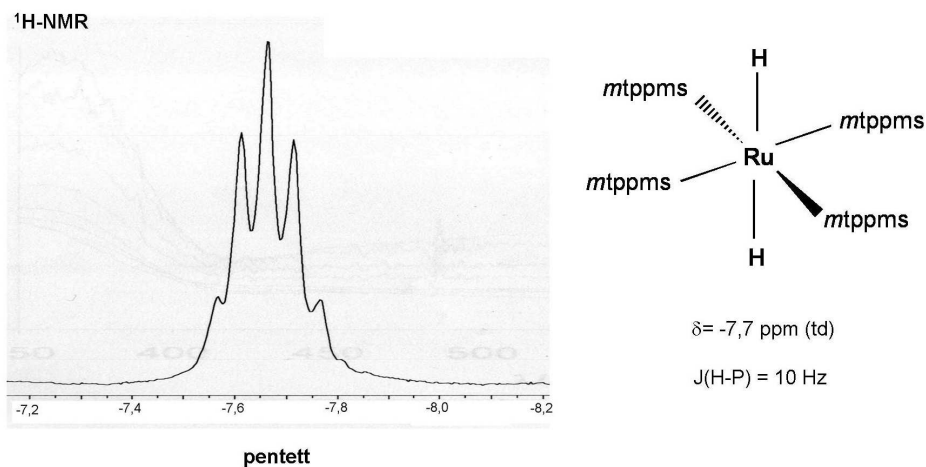
4. 3. 1. A savas oldatokban képződő *transz*-[RuH₂(mtpms)₄] szerkezetének meghatározása

A 2.2. fejezetben már részletezett szerkezetek meghatározáshoz az irodalomból már jól ismert technika alkalmazásával, vagyis különböző hőmérsékleteken vettük fel a spektrumokat. Az eredmények a 29. ábrán láthatóak.



29. ábra: ¹H-NMR spektrumok különböző hőmérsékleteken, savas oldatban, 100 bar H₂ alatt, [Ru] = 0,03M, 10 v/v% CD₃OD/H₂O

Az ábrából kitűnik, hogy a hőmérséklet változására nem kaptam sokkal szebb NMR spektrumokat. A hőmérséklet csökkentésével a spektrumban a jelek ugyan keskenyednek (a cserefolyamatok lassulása miatt), de 30 fokon már ismét szélesedik a jel. A legszebb spektrumot 50-60°C-on mértem (30. ábra). (Az alacsonyabb kémiai eltolódásnál magasabb hőmérsékleten megjelenő hidrid jel /td/ az atmoszférikus H₂-nyomás alatt képződő, ismert [RuHCl(mtpms)₃]-komplexhez tartozik.)



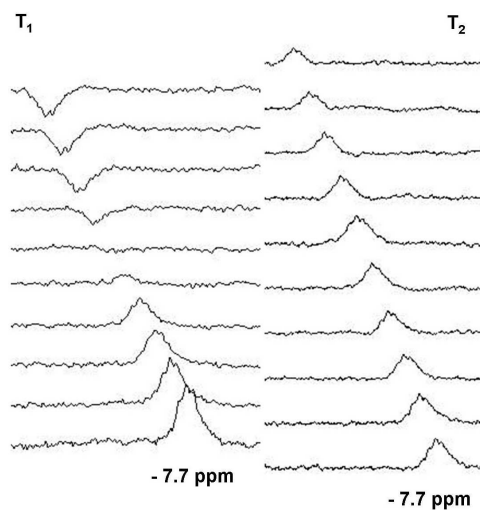
30. ábra: A *trans*-[RuH₂(mtppps)₄] szerkezete és ¹H-NMR spektruma
100 bar H₂ alatt, [Ru] = 0,03M, 10 v/v% CD₃OD/H₂O

Az ábrából szépen látszik, hogy a jel egy szabályos pentett, ami a koordinációs szférában 4 ekvivalens foszfint jelent, továbbá az ¹H-NMR spektrumok integrálja azt mutatta, hogy Ru-onként két hidrid van az oldatban. Oktaéderez térszerkezetet figyelembe véve ez csak abban az esetben képzelhető el, ha a 4 foszfin egy síkban van, míg egy-egy hidrid e sík alatt illetve felett. Szintén ekvivalens foszfinokat feltételez a ³¹P-NMR spektrum is ahol a komplexhez tartozó jel egy relatíve széles szinglett jel 57,2 ppm-nél. Multiplicitás nem látszik a foszfor jelen, azonban ha ³¹P{H}-NMR mérést végzünk akkor a jel keskenyedik. Mindezek az eredmények arra engedtek következtetni, hogy az oldatban egy *trans*-Ru(II) dihidrid képződik. Az irodalomban azonban nagyon kevés *trans* helyzetű dihidridről számoltak be [59] ezért szeretttünk volna egyéb bizonyítékokat is szereznni arra nézve, hogy a feltételezésünk helytálló.

Crabtree és munkatársai említett T₁-kritériuma kimondja, hogy ha a T_{1(min)} értéke kisebb, mint 60 ms akkor úgynevezett nem-klasszikus

hidrid (molekuláris hidrogén komplex) jelenléte valószínű, ha azonban a $T_{1(\min)}$ értéke nagyobb, mint 90 ms akkor klasszikus fém-hidridről beszélhetünk. Nagynyomású NMR-cső alkalmazásával 100 bar hidrogén nyomáson meghatároztam a T_1 értékét 40°C-on ami 560 ms-nak adódott. Egy adott hőmérsékleten nyert adat azonban nagyon félrevezető lehet, mivel a kritérium a *minimális* T_1 értékre vonatkozik. Minthogy Debrecenben nagyobb nyomás alatt nincs lehetőségem NMR felvételek készítésére, a relaxációs idők hőmérsékletfüggésre vonatkozó méréseim többségét kisebb H_2 -nyomáson végeztem.

A 31. ábrán példaként bemutatom a *transz*-[RuH₂(mtppps)₄] komplex esetében a longitudinális és transzverzális relaxációs idők meghatározásához felvett spektrumokat.



31. ábra: T_1 és T_2 mérések során kapott spektrumok a *transz*-[RuH₂(mtppps)₄] esetében ($[Ru] = 0,03M$, 10 v/v% CD₃OD/H₂O, 6 bar H₂, 40°C)

A spektrumok nem szépek viszont a relaxációs idők meghatározásához megfelelnek. Az intenzitás értékek (jel alatti terület) meghatározásához a WinNMR programon belül illeszttem a legjobb átfedést biztosító szimulált jelet (deconvolution) és annak területértékét fogadtam el.

A különböző hőmérsékleteken meghatározott spektrumokból MatLab program segítségével illeszttem az egyes T_1 illetve T_2 értékeket a következő egyenletek alapján:

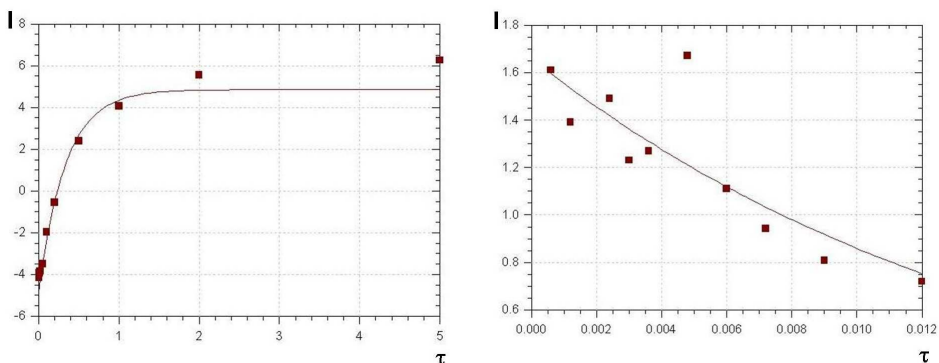
T_1 számítása:

$$I = I_0 \{1 - 2 \exp(-\tau/T_1)\}$$

T_2 számítása:

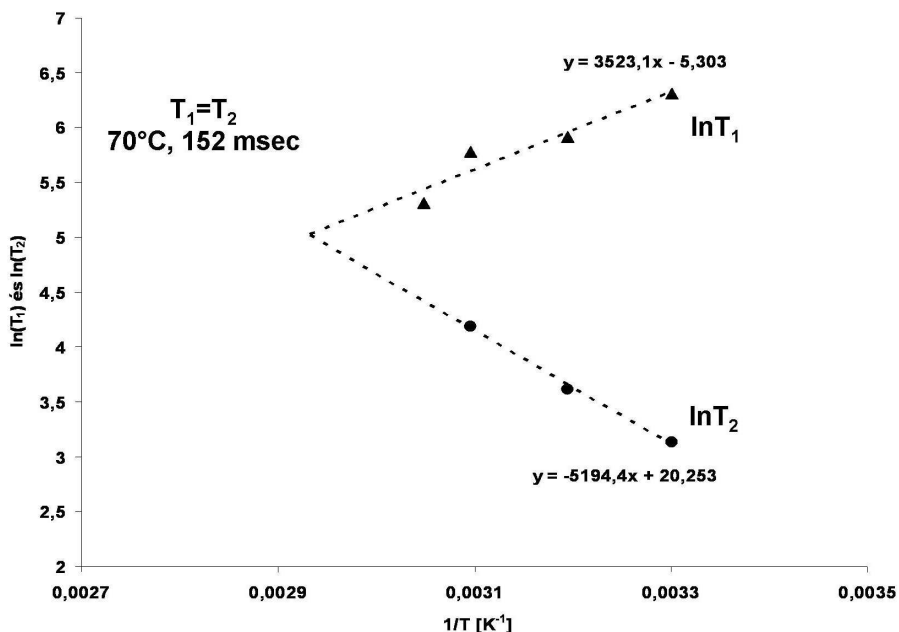
$$I = I_0 \exp(-\tau/T_2)$$

Az ábrázolt intenzitás értékek valamint az egyenletek alapján illesztett görbe a 32. ábrán látható. Jól látszik, hogy kisebb szórással, de az illesztett görbe tendenciáját mindenképpen követik az általam mért pontok. Figyelembe véve a kiindulási spektrumok minőségét a pontok illeszkedése mindenképpen jónak mondható.



32. ábra: Egy példa a T_1 és T_2 meghatározásoknál alkalmazott illesztésre a transz- $[RuH_2(mtpms)_4]$ estében, $40^\circ C$ -on.

Az egyes hőmérsékleteken meghatározott T_1 és T_2 értékeket felhasználva elvégeztem a Crabtree által javasolt ábrázolást ($\ln T_1$ és $\ln T_2$ értékeket az $1/T$ függvényében). A pontokra egyeneseket illesztve azok metszéspontja kiadja a $T_{1(\min)}$ értékét, amit aztán összevettem a szintén Crabtree által javasolt T_1 -kritériummal. Az eredmények a 33. ábrán láthatóak.

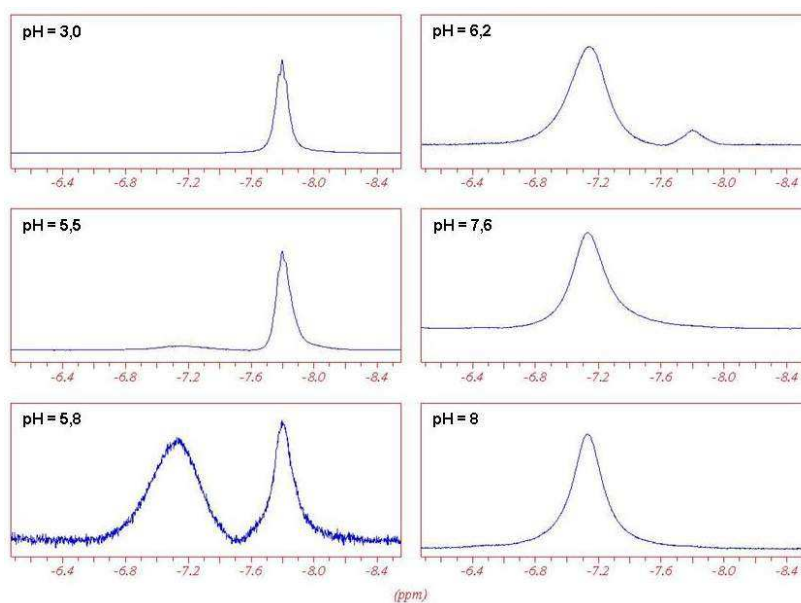


33. ábra: $T_{1(\min)}$ meghatározása egyenesek metszéspontjai által, savas oldatban ($\text{transz-}[\text{RuH}_2(\text{mtppps})_4]$ $\text{pH}=3,0$).

Az ábráról leolvasható, hogy a számolt pontok igen jól meghatározzák a két egyenest, metszéspontjuk egyértelműen meghatározható: 70°C . A $T_{1(\min)}$ értéke pedig 152 ms-nak adódott, ami megfelel a klasszikus hidrid kritériumnak, vagyis a komplexben csak klasszikus fém-hidrid kötés van. Ez egy további bizonyítéka annak, hogy savas oldatokban nagyobb H_2 -nyomás (már 5-6 bar) alatt a $\text{transz-}[\text{RuH}_2(\text{mtppps})_4]$ komplex képződik.

4.3.2. Gyengén bázikus oldatokban képződő $[\text{RuH}_2(\text{H}_2)(\text{mtppms})_3]$ szerkezetének meghatározása

Az atmoszférikus nyomáson képződő különböző hidridek kialakulásának pH-függéséből kiindulva logikusnak tűnt, hogy nagyobb nyomás alatt is különböző pH-kon különböző hidridek képződhetnek. Ezért nagyobb hidrogén nyomáson is végeztem méréseket különböző pH-jú oldatokban. Az eredmények a 34. ábrán láthatóak.



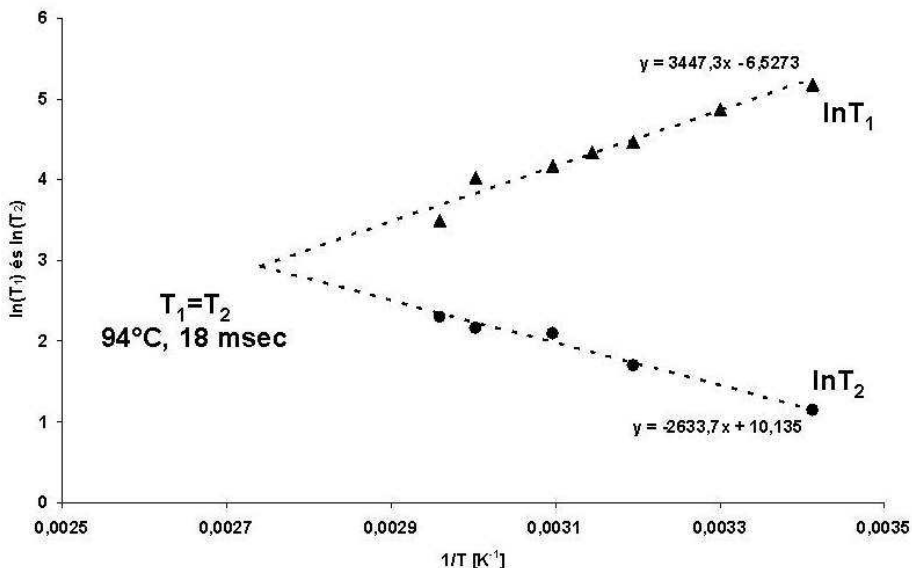
34. ábra: Egy új hidrid jel megjelenése magasabb pH-kon és nyomáson, $[\text{Ru}] = 0,03\text{M}$, 10 v/v% $\text{CD}_3\text{OD}/\text{H}_2\text{O}$, 100 bar H_2 ($[\text{RuH}_2(\text{H}_2)(\text{mtppms})_3]$, 50°C)

Az ábrából szépen látszik, hogy már gyengén bázikus oldatban is (pH = 8,0) 100 bar H_2 -nyomás alatt szinte kizárólag csak egy új hidrid van jelen

az oldatban. Normál NMR-körülmények között mérve a spektrumokat nem látható semmilyen multiplicitás a -7,2 ppm-nél található új jelen.

Megpróbáltam a jel feloldását a hőmérséklet változtatásával, azonban ebben az esetben sem sikerült a multiplicitás meghatározása. Ugyanis mind a hőmérséklet emelése, mind pedig a hőmérséklet csökkentése a jel kiszélesedéséhez vezetett. Mivel vizes oldatokban a minta felforrása vagy megfagyása nélkül alkalmazható hőmérséklet tartomány viszonylag szűk ismét más módszert kellett találni a szerkezet meghatározásához. Ami a normál körülmények között (40-50°C, 100 bar H₂) mért ¹H- illetve ³¹P-NMR spektrumokból meghatározható volt, az az, hogy Ru-onként 4 hidrid és 3 foszfin jut a koordinációs szférában.

Ebben az esetben is megállapítottam, hogy a -7,2 ppm-nél található hidrid képződéséhez nem szükséges nagyon nagy túlnyomás, már néhány bar (2-6) H₂ is elegendő a komplex képződéséhez. Ezért ilyen körülmények között végeztem el a T₁(min) meghatározását. Jól értékelhető spektrumokat nyertem és a fentebb említett illesztéssel meghatározható volt a jelek intenzitása. A Matlab program segítségével ismét illesztettem az egyes hőmérsékletekhez tartozó T₁ illetve T₂ értékeket, hasonlóan jó eredménnyel, mint tettem azt a savas oldatok esetében. A meghatározott relaxációs idők linearizált hőmérsékletfüggését a 35. ábra mutatja.



35. ábra: $T_{1(\min)}$ meghatározása egyenesek metszéspontjaival, lúgos oldatban ($\text{pH}=8,0$), $[\text{RuH}_2(\text{H}_2)(\text{mtppps})_3]$ komplex esetében.

Az ábrán látható pontokra könnyen illeszthető volt egy-egy egyenes amelyek metszéspontja megadja a $T_{1(\min)}$ értékét, ami lúgos oldatban 18 ms-nak adódott. Ez jó egyezésben van a nem szulfonált foszfint tartalmazó analóg komplex $[\text{RuH}_2(\text{H}_2)(\text{PPh}_3)_3]$ esetében Crabtree és munkatársai által meghatározott $T_{1(\min)}$ értékkel (30 ms)[6]. Az ^1H -, ^{31}P -NMR spektrumok valamint a $T_{1(\min)}$ értéke alapján tehát megállapítható, hogy lúgos oldatban egy nem-klasszikus hidrid képződik kis és közepes H_2 -nyomást alkalmazva: $[\text{RuH}_2(\text{H}_2)(\text{mtppps})_3]$. Ez úgy is értelmezhető, hogy a lúgos oldatban atmoszférikus nyomás alatt képződő $[\text{RuH}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{mtppps})_3]$ komplexben elegendően nagy H_2 -nyomás alatt a H_2O molekula egy H_2 -molekulára cserélődik. Az irodalomban eddig csak néhány vízdoldható nem-klasszikus hidridre van példa, de ezek spektrális jellemzőit is valamilyen szerves oldószerben határozták meg [60]. Csak

néhány példa van eddig vizes közegben kimutatott molekuláris hidrogént tartalmazó komplexre [9], így az elsők között vagyunk akiknek sikerült vizes közegben meghatározni –és NMR módszerrel bizonyítani– hasonló komplex képződését.

A 2. táblázatban összefoglaltam a $[\{RuCl_2(mtppps)_2\}_2]$ komplexből különböző pH-kon és különböző H_2 -nyomás alatt vizes közegben képződő hidrideket.

	pH<7		pH>7
p(H ₂) = 1 bar	$[RuHCl(mtppps)_3]$	$[\{RuHCl(mtppps)_2\}_2]$	$[RuH_2(H_2O)(mtppps)_3]$
p(H ₂) > 3 bar	<i>transz</i> - $[RuH_2(mtppps)_4]$		$[RuH_2(H_2)(mtppps)_3]$

2. táblázat: $[\{RuCl_2(mtppps)_2\}_2]$ -ből vizes közegben hidrogén alatt képződő hidridek.

4.4. A $[RuHCl(CO)(mtppps)_3]$ komplex katalitikus tulajdonságai

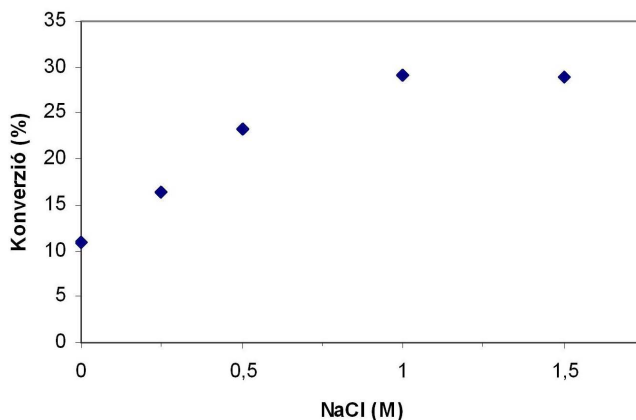
A 2.6.1. fejezetben már beszámoltam a $[RuHCl(CO)(mtppps)_3]$ -komplex előállításáról, disszociációjáról vizes közegben és a fenilacetilén hidrogénezésének példáján keresztül az első katalitikus eredményekről. Ebben a fejezetben részletesen ismertetem a legújabb eredményeket amelyeket ezzel a komplexszel nyertünk.

Ezen katalitikus kísérletek is elsősorban arra irányultak, hogy megtudjuk van-e a klorid-disszociációnak valamilyen hatása akár a szelektivitásra akár a konverzióra. Vagyis van-e különbség katalitikus szempontból a $[Ru-Cl]$ és a $[Ru-H_2O]$ komplexek között.

A reakciókat vizes-szerves kétfázisú rendszerben hajtottam végre. Két jellemző szubsztrátum a fahéjaldehid és a fenilacetilén

hidrogénezésén és hidroszililezésén keresztül vizsgáltam az egyes körülmények (klorid koncentráció, pH) hatását a katalitikus folyamatokra.

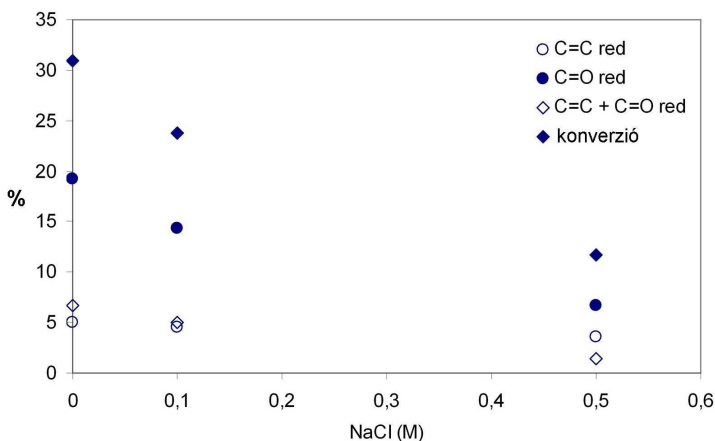
4.4.1. Klorid-koncentráció hatása a fenilacetilén és a fahéjaldehid hidrogénezésére:



36. ábra: A klorid koncentráció hatása a fenilacetilén hidrogénezésére.

($[Ru] = 0,01 M$, $[szub] = 0,5 M$, $p(H_2) = 1 bar$, $T = 333K$, $t = 2h$, $1ml$ puffer/ $1ml$ toluol)

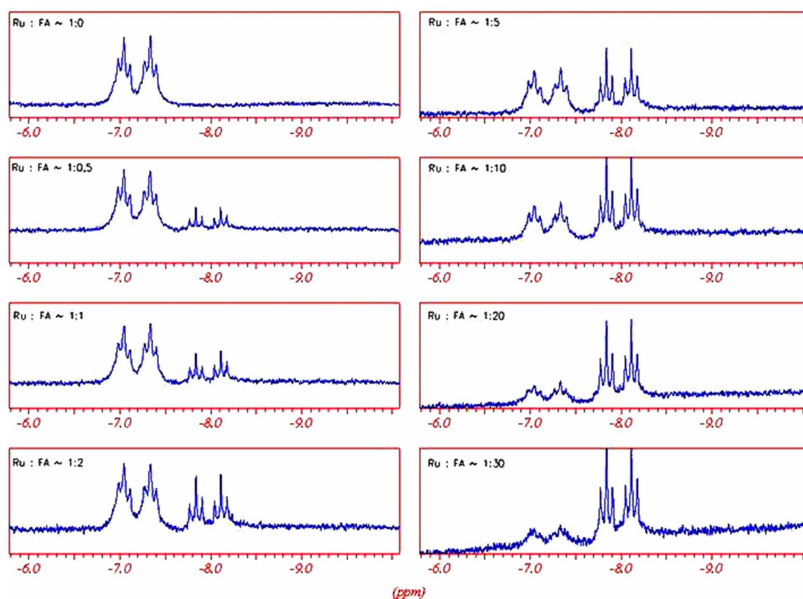
A 36. ábrán látható pontok azt mutatják, hogy ha növeljük a klorid koncentrációt a konverzió folyamatosan nő. Ennek látszólag ellentmond a 37. ábrán látható klorid hatás a fahéjaldehid hidrogénezésének esetében, ugyanis itt a klorid koncentráció növelésével a konverzió értéke csökken (a szelektivitás értéke azonban jelentősen nem változik).



37. ábra: A klorid koncentráció hatása a fahéjaldehid hidrogénezésére. ($[Ru] = 0,01 M$, $[szub] = 0,5 M$, $p(H_2) = 1 bar$, $T = 333K$, $t = 2h$, $1ml$ puffer/ $1ml$ toluol)

Ennek a látszólagos ellentmondásnak a magyarázatára megvizsgáltam, hogy a különböző szubsztrátumok, hogyan reagálnak a katalizátorral, képződik-e valamilyen átmeneti komplex ami már a szubsztrátumot is tartalmazza.

A 38. ábrán 1H -NMR spektroszkópiával követtem a $[RuHCl(CO)(mtpms)_3]$ -komplex spektrális tulajdonságainak változását fahéjaldehiddel történő titrálás közben. Azt tapasztaltam, hogy fahéjaldehid adagolására egy új hidrid jel jelenik meg a spektrumban.

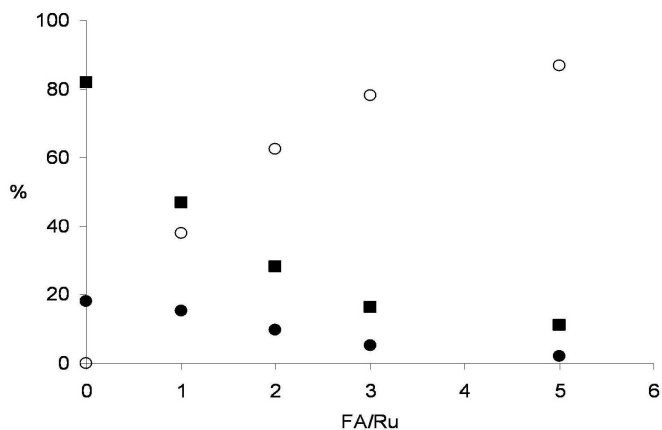


38. ábra: $[RuHCl(CO)(mtpms)_3]$ reakciója fahéjaldehiddel

1H NMR spektrumok; $Ru = [RuHCl(CO)(mtpms)_3]$, $FA =$ fahéjaldehid

$[Ru] = 0,025 M$ $T = 298 K$, $0,6 ml$ oldószer (50 v/v% CD_3OD/H_2O)

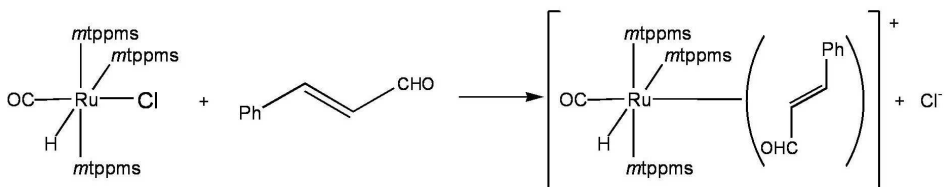
Tovább növelve a fahéjaldehid:Ru arányt az új jel (-8 ppm) intenzitása is növekszik. Mivel a hidrid régióban jelentkező hidrid jel multiplicitása nem változik (továbbra is három $mtpms$ van a koordinációs szférában) elmondhatjuk, hogy a fahéjaldehid a Cl^- illetve a H_2O helyére lép be.



39. ábra: A $[RuH(FA)(CO)(mtppps)_3]$ -komplex képződésének eloszlásgörbéje.

(○: $[RuH(FA)(CO)(mtppps)_3]^+$, ●: $[RuHCl(CO)(mtppps)_3]$ ■: $[RuH(H_2O)(CO)(mtppps)_3]^+$)

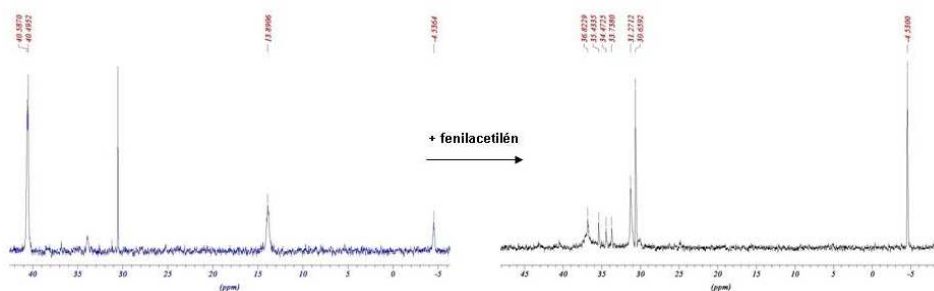
Az 39. ábrán látható eloszlásgörbéből (amit ^{31}P -NMR mérések integrálásával készítettem) pedig egyértelműen következik, hogy katalitikus körülmények között –amikor a szubsztrátum katalizátor arány 1:100-hoz– szinte kizárólag a fahéjaldehidet tartalmazó komplex van jelen.



40. ábra: A fahéjaldehid redukációjában képződő átmeneti komplex kialakulása.

Feltételezhetjük tehát, hogy a 40. ábra szerint kialakuló átmeneti komplex belső átrendeződés és a hidrogénnel történő reakció után adja a terméket. Ezen köztitermék kialakulását pedig az egyensúlyi reakció miatt a klorid koncentráció növelése gátolja.

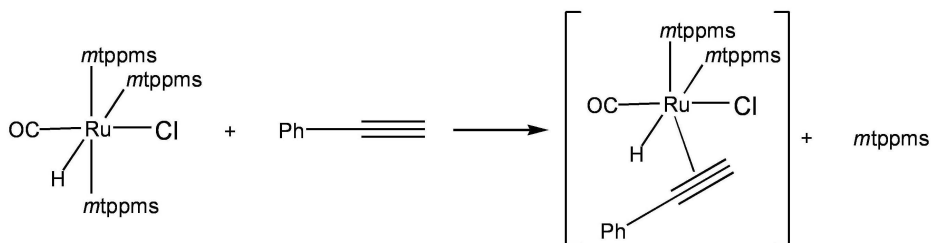
Hasonló mérést elvégezve a fenilacetilén esetében teljesen más eredményeket kapunk. Megfigyelve a 41. ábrán látható két ^{31}P -NMR spektrumot, láthatjuk, hogy a $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtppps})_3]$ -ra jellemző jelek (40,5 ppm és 13,9 ppm) eltűnnek teljesen új jelek megjelenése közben, valamint a szabad *mtppps* jele (-4,5 ppm) megnő.



41. ábra: $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtppps})_3]$ reakciója fenilacetilénnel.

^{31}P NMR spektrumok; $[\text{Ru}] = 0,025 \text{ M}$, $T = 298 \text{ K}$, $0,6 \text{ ml}$ oldószer (30 v/v% $\text{CD}_3\text{OD}/\text{H}_2\text{O}$)

Így megállapíthatjuk, hogy a fenilacetilén esetében a katalitikusan aktív köztitermék egy foszfin disszociációjával képződik (42. ábra).



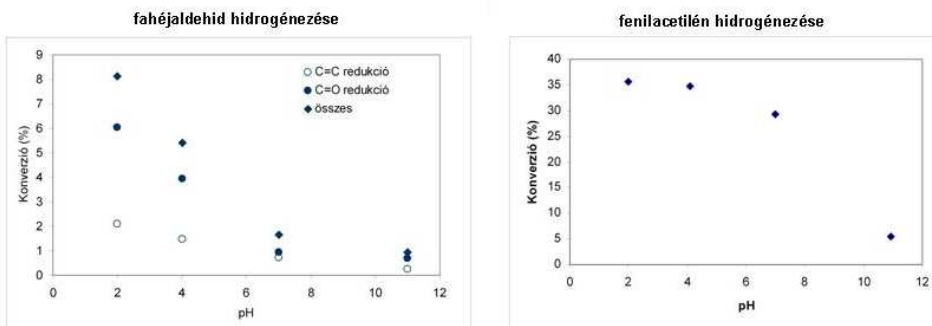
42. ábra: Fenilacetilén hidrogénezésében szerepet játszó átmeneti komplex kialakulása.

Ennek az átmeneti komplexnek a kialakulását azonban a klorid-koncentráció növelése elősegíti azáltal, hogy növeli a köztitermék stabilitását.

A fenti mérések összefoglalásaként tehát elmondhatjuk, hogy katalitikus hidrogénezések esetében a klorid-koncentrációnak jelentős szerepe van, ugyanis a katalitikus reakció köztitermékének képződését segítheti avagy gátolhatja.

4.4.2. A pH hatása a fenilacetilén és a fahéjaldehid hidrogénezésére.

Mint azt a korábbi fejezetekben láttuk a hasonló szerkezetű Ru-hidrid komplexféleségeknél a pH-nak jelentős hatása lehet a katalitikus reakciók szelektivitását illetően. Hasonló megfontolásokból elvégeztem különböző pH-jú oldatokban (ahol a különböző pH-kat minden esetben 0,2 M-es foszfát pufferrel állítottam be) mind a fenilacetilén mind pedig a fahéjaldehid hidrogénezését vizes-szerves kétfázisú rendszerekben. Az eredményeket a 43. ábra mutatja.



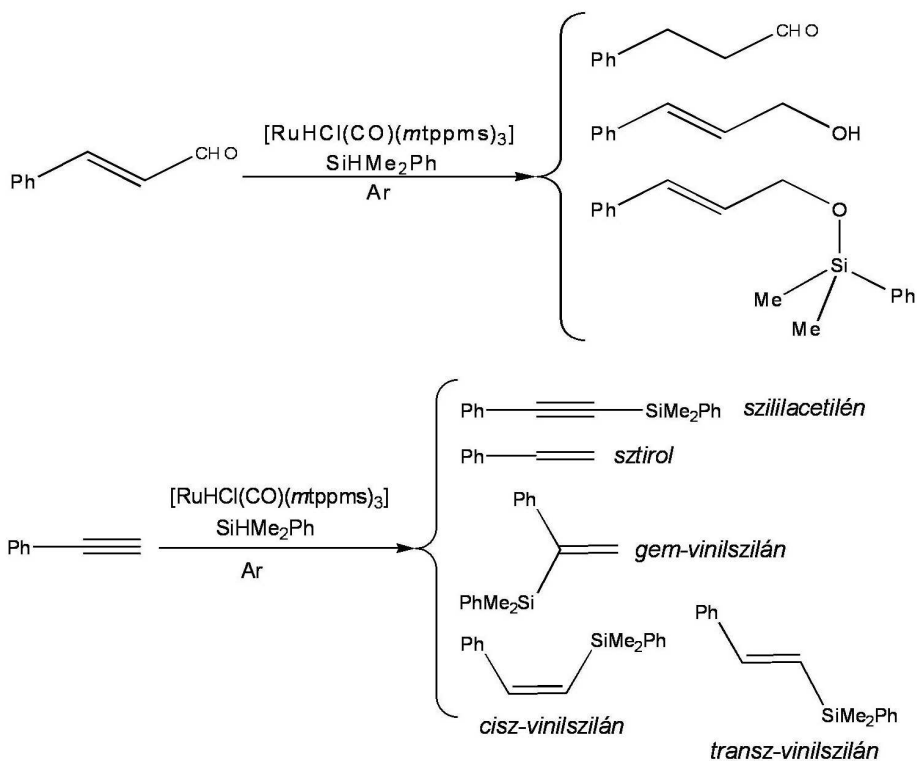
43. ábra: pH hatása a fahéjaldehid és a fenilacetilén hidrogénezésére.

[Ru] = 0,01M, [szub] = 0,5 M, p(H₂) = 1 bar, T = 333K, t = 2h, 1ml puffer/1ml toluol

A 43. ábra szemléletesen mutatja, hogy mindkét szubsztrátum hidrogénezésének esetén a pH növelésével csökken a konverzió mértéke. Ez viszonylag egyszerűen magyarázható azzal, hogy a $[\text{RuH}(\text{H}_2\text{O})(\text{CO})(\text{mtpms})_3]$ -komplex lúgos közegben deprotonálódik és egy hidroxó-komplex képződik, amely már katalitikusan inaktív a fenti szubsztrátumok hidrogénezésében. (A $[\text{RuH}(\text{OH})(\text{CO})(\text{mtpms})_3]$ -komplex ebben a rendszerben való képződését Horváth Henrietta doktori értekezésében már leírta [45].)

4.4.3. Fenilacetilén és fahéjaldehid hidroszililezése.

A $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtpms})_3]$ és az $[\text{RuH}(\text{H}_2\text{O})(\text{CO})(\text{mtpms})_3]$ komplexek katalitikus sajátságainak összevetésére jó lehetőséget nyújt hidroszililezésük tanulmányozása. A 44. összefoglaló ábrán láthatók mind a fenilacetilén mind pedig a fahéjaldehid HSiMe_2Ph -nal végzett hidroszililezésének lehetséges termékei (fahéjaldehid esetében azért nincs feltüntetve a többi termék, mert a konkrétan az általam végzett reakciók esetében nem képződtek).



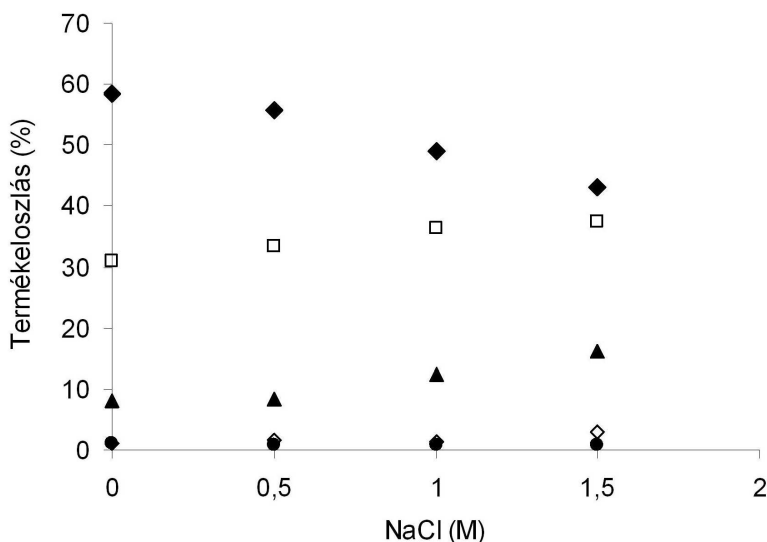
44. ábra: A fahéjaldehid és a fenilacetilén hidroszililezésében képződő lehetséges termékek.

(szililacetilén: 1-fenil-2-dimetilfenilszilil-acetilén; sztirol; gem-vinilszilán: 1-fenil-1-dimetilfenilszilil-etilén; cisz-vinilszilán: Z-1-fenil-2-dimetilfenilszilil-etilén; transz-vinilszilán: E-1-fenil-2-dimetilfenilszilil-etilén)

A hidroszililezési reakciókat is vizes-szerves kétfázisú rendszerekben vizsgáltam és ezekben a katalitikus folyamatokban is a klorid-koncentráció valamint a pH hatását tanulmányoztam a reakciók szelektivitására és konverziójára.

4.4.3.1. Fenilacetilén hidroszililezése vizes-szerves kétfázisú rendszerben

Vízben, ahol a $[RuHCl(CO)(mtpms)_3]$ -komplex akválódása gyakorlatilag 100%-os, csak a fenilacetilén hidrogénezése játszódik le, vagyis a fő termék a sztirol (45. ábra). A klorid koncentráció növelésével párhuzamosan csökken azonban a sztirol mennyisége a termékelegyben míg a *cisz*- és *transz*-vinilszilán mennyisége kis mértékben nő.



45. ábra: $[kat] = 0,01M$, ($kat. = [RuHCl(CO)(mtpms)_3]$),

$Ru:fenilacetilén:HSiMe_2Ph = 1:20:100$,

1 ml 0,2 M foszfát-puffer ($pH = 7,00$)/1 ml 1,2-diklóretán, $T = 333K$,

$t = 2 h$ [\blacklozenge : sztirol; \square : transz-vinilszilán; \blacktriangle : cisz-vinilszilán; \diamond : gem-vinilszilán; \bullet : szililacetilén]

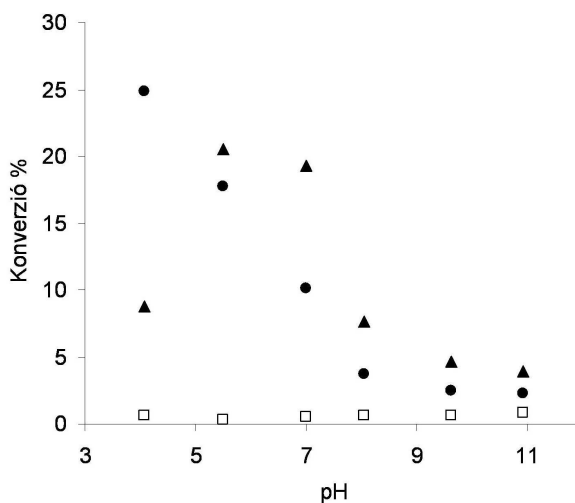
Az egyéb komponensek 1% körüli értéken maradnak, képződésük nem függ a klorid mennyiségének változásától. Ugyanez igaz az összes

átalakult anyagmennyiségre (összkonverzió) is ami minden esetben 45-50% között mozgott.

Összességében tehát elmondhatjuk, hogy a fenilacetilén vizes-szerves kétfázisú reakcióban történő hidroszililezésére a klorid koncentrációnak nincs számottevő hatása, mindösszesen a termékek egymáshoz viszonyított arányát változtatja meg kis mértékben.

4.4.3.2. Fahéjaldehid hidroszililezése vizes-szerves kétfázisú rendszerben

Fahéjaldehid hidroszililezését SiHMe_2Ph elvégezve vizes szerves kétfázisú rendszerben a 44. ábrán feltüntetett termékeket kapjuk, amiből a szililoxi termék –csakúgy mint a fahéjalkohol– szintén a $\text{C}=\text{O}$ kettős kötés telítésével jön létre. A 46. ábrán látható mérési pontokból az a következtetés vonható le, hogy a $[\text{RuH}(\text{H}_2\text{O})(\text{CO})(\text{mtpmms})_3]$ -komplex (klorid mentes körülmények között) savas és gyengén bázikus oldatokban gyakorlatilag csak a karbonil szén-oxigén kötés telítését katalizálja míg a $\text{C}=\text{C}$ kötés telítése elhanyagolható.



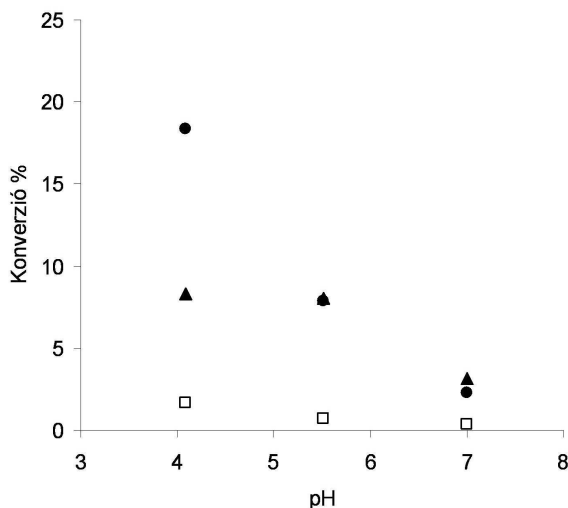
46. ábra: pH hatása kloridmentes körülmények között a fahéjaldehid hidroszililezésére

$[kat] = 0,01M$, $[szub] = 1 M$, $T = 333 K$, $t = 2 h$, Ar, 1ml foszfát puffer / 1 ml toluol,

●: szililezett fahéjaldehid; ▲: fahéjalkohol; □: 3-fenilpropanal

A pH növelésével a fahéjalkohol koncentrációja nem szokványos módon egy maximum görbe szerint változik, míg a hidroszililezett termék koncentrációja meredeken csökken.

Megvizsgáltuk ebben az esetben is, hogy a klorid koncentrációnak, és ezen keresztül a $[RuHCl(CO)(mtpms)_3]$ -komplex részaránya növelésének van-e valamilyen szerepe a katalitikus folyamatban. A 47. ábra $1,0 \text{ mol/dm}^3$ NaCl oldatban mutatja a reakció pH-függését.

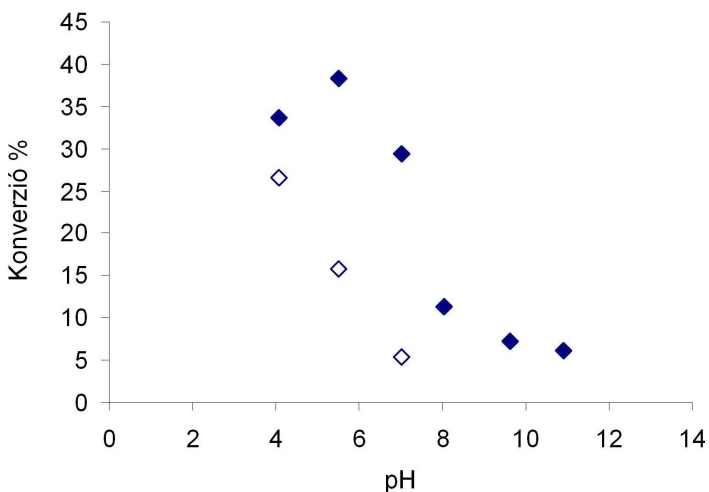


47. ábra: pH hatása fahéjaldehid hidroszililezésére 1 M-os NaCl oldatban

$[kat] = 0,01 M$, $[szub] = 1 M$, $T = 333 K$, $t = 2 h$, Ar, 1 ml foszfát puffer / 1 ml toluol,

●: szililezett fahéjaldehid; ▲: fahéjalkohol; □: 3-fenilpropanal

A 47. ábrán a pontok hasonló lefutást mutatnak, mint 45. ábrán. Összességében elmondható, hogy a klorid csökkenti a teljes konverzió értékét és ebben az esetben a fahéjalkohol képződése nem maximum-görbe szerint változik. Mindkét ábrából az derül ki, hogy mind az $[Ru-H_2O]$ mind pedig a $[Ru-Cl]$ komplex a C=O kettős kötés átalakítását katalizálja ebben a rendszerben. Ezért a 48. összefoglaló ábrán csak a karbonil csoport reakcióját ábrázoltam különböző pH-kon klorid mentes illetve feleslegben alkalmazott kloridot tartalmazó oldatok alkalmazása esetében.

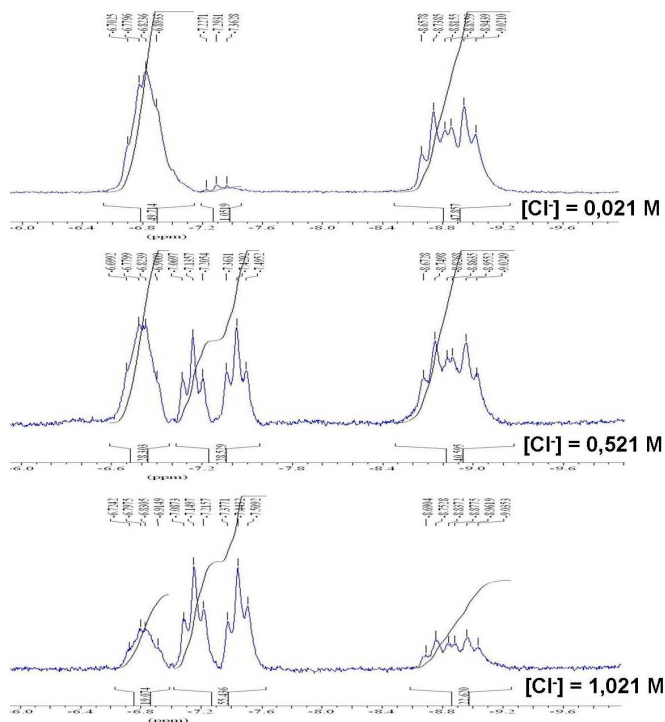


48. ábra: pH hatása fahéjaldehid hidroszililezésére $[kat] = 0,01 M$, $[szub] = 1 M$, $T = 333 K$, $t = 2 h$, Ar, 1ml foszfát puffer /1 ml toluol, ◆: szililezett fahéjaldehid + fahéjalkohol (Cl⁻ mentes), ◇: szililezett fahéjaldehid + fahéjalkohol ($[Cl^-] = 1 M$)

Hozzáadott klorid-ion nélkül a C=O kettős kötés reakciója a pH függvényében maximum görbe szerint változik, míg 1 mol/dm³ NaCl tartalmú oldatban végezve ugyanezen csoport redukciója meredeken csökken. Elmondhatjuk, hogy ebben az esetben is jelentős hatása van a $[RuHCl(CO)(mtpms)_3]$ -komplex akválódásának.

A fahéjaldehid hidroszililezésének pH és klorid függésének háttérében álló átmeneti komplexek szerkezetének kiderítésére NMR vizsgálatokat végeztem. Ugyanis –hasonlóan a korábbi fejezetekben részletezett komplexek tulajdonságaihoz– itt is van lehetőség a kiindulástól eltérő hidridek kialakulására, ami magyarázatul szolgálhat a katalitikus folyamatokban mért különbségekre.

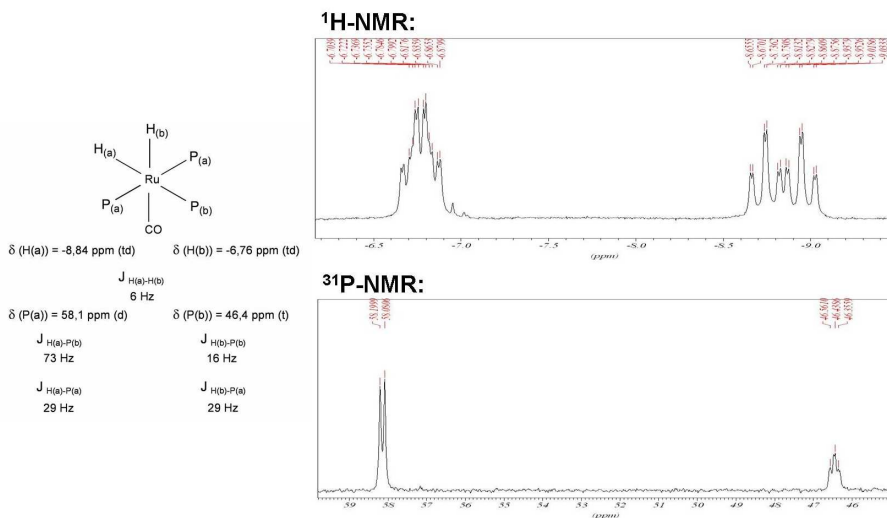
Közel semleges (pH = 7,5) oldatban a 49. ábrán látható NMR-spektrumokat kaptam.



49. ábra: A $[\text{RuH}(\text{H}_2\text{O})(\text{CO})(\text{mtppps})_3]$ reakciója SiHMe_2Ph -nal
 $[\text{Ru}] = 0,021 \text{ M}$, $0,1 \text{ ml SiHMe}_2\text{Ph}$, $14 \text{ v/v\% CD}_3\text{OD/pH} = 7,5$ foszfát
 puffer

Az ^1H -NMR spektrumokban a korábban meghatározott $-7,2 \text{ ppm}$ (td) kémiai eltolódásnál jelentkező $[\text{RuH}(\text{H}_2\text{O})(\text{CO})(\text{mtppps})_3]$ hidrid jele mellett két újabb jel jelenik meg: $\delta = -6,76 \text{ ppm}$ (td) és $\delta = -8,84 \text{ ppm}$ (td), amelyek intenzitása folyamatosan csökken a klorid koncentráció növekedésével.

További ^1H - és ^{31}P -NMR mérésekkel megállapítottam, hogy a két új jel az 50. ábrán látható $[\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{mtppps})_3]$ -komplexhez tartozik.



50. ábra: A $[RuH_2(CO)(mtppps)_3]$ 1H - és ^{31}P -NMR spektrumai valamint spektrális adatai

Ezt a dihidrido ruténium komplexet –teljesen más körülmények között ugyan– Baricelli és munkatársai már irodalomban közölte [61,62], azonban ebben a rendszerben való képződése eddig még nem volt ismert.

Ahhoz, hogy teljes képet kapjunk a klorid és pH hatásáról a karbonil csoport reakciójára és a kialakuló katalitikusan aktív vagy kevésbé aktív komplex formákra a két körülmény hatását együtt kell vizsgálni. A 3. táblázatban összefoglaltam, hogy adott pH és klorid koncentráció mellett, milyen a képződő komplexek aránya.

pH	2,1	7,5	11,2
[Cl ⁻] / M			
0,021	[RuH(H ₂ O)(CO)(mtppps) ₃] ~100%	[RuH ₂ (CO)(mtppps) ₃] ~99%	[RuH ₂ (CO)(mtppps) ₃] ~99%
0,521	[RuHCl(CO)(mtppps) ₃] ~100%	[RuH ₂ (CO)(mtppps) ₃] ~58% [RuHCl(CO)(mtppps) ₃] ~42%	[RuH ₂ (CO)(mtppps) ₃] ~99%
1,021		[RuH ₂ (CO)(mtppps) ₃] ~28% [RuHCl(CO)(mtppps) ₃] ~72%	

3. táblázat: Különböző hidridek eloszlása a $[RuHCl(CO)(mtppps)_3]$ – $SiHMe_2Ph$ vizes oldataiban

A táblázatból kitűnik, hogy savas oldatokban a dihidrid képződésével nem kell számolni, ezekben az oldatokban a meghatározó a klorid koncentrációja. Magasabb pH-kon pedig a dihidrid mennyisége válik meghatározóvá, azonban közel semleges oldatokban a dihidrid és a kloridot tartalmazó komplex tart egyensúlyt.

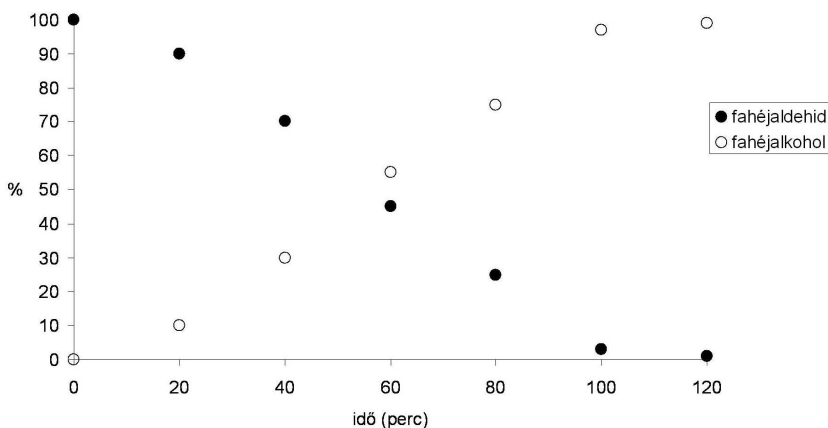
Mindezek után könnyen belátható, hogy a fahéjaldehid hidroszililezésében a legaktívabb katalizátor forma a $[RuH(H_2O)(CO)(mtppps)_3]$. Mivel a klorid koncentráció növekedésével a katalitikus reakció konverziója drasztikusan csökken a kloro-komplex jóval kevésbé aktív katalizátora a hidroszililezésnek. Továbbá a pH növelésével is csökkenés tapasztalható a konverzióban, vagyis megállapítható, hogy a magasabb pH-kon képződő $[RuH_2(CO)(mtppps)_3]$ sem aktív katalizátor ebben a reakcióban.

4.5.1. Fahéjaldehid hidrogénátviteli redukciója Na-formiátról víz-izopropanol elegyben

A 2.4.4. fejezetben bemutattam a fahéjaldehid redukcióját hidrogénátviteli reakcióban HCOONa-ról vizes-szerves kétfázisú rendszerekben. A katalitikus reakció hatásfokának növelése érdekében megpróbáltuk olyan oldószerelegyben kivitelezni a katalitikus reakciót ami tulajdonképpen egy fázisban tartja mind a katalizátort mind pedig a szubsztrátumot. Igaz, hogy így elveszítjük a kétfázisú rendszer gyakorlati szempontból néhány fontos előnyét (katalizátor elválasztása a termékektől, szubsztrátumoktól, katalizátor újrahasznosításának egyszerű módja), ugyanakkor számos előny származhat az egyfázisú katalízis megvalósításával (hatásfok növekedése, szelektivitás növekedése).

Katalizátorként a $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ -kompleket alkalmaztuk melyet e reakció kétfázisú kivitelezésében már korábban sikeresen alkalmaztak [63]. A fahéjaldehid oldhatóságát célszerűen kis szénatomszámú alkohol hozzáadásával oldottuk meg. A legkézenfekvőbb választásnak az *i*-PrOH bizonyult, ugyanis hidrogénátviteli reakciókban az *i*-PrOH mint oldószer és mint hidrogénforrás is számos esetben szerepelt [64]. A tématerület kidolgozását Szatmári Imre, szakdolgozatát készítő vegyész hallgatóval végeztük-végezzük.

Az 51. ábrán a fahéjaldehid koncentrációjának időbeli változását látjuk enyhe körülmények között (30°C, Ar-atmoszféra) végzett hidrogénátviteli reakcióban.

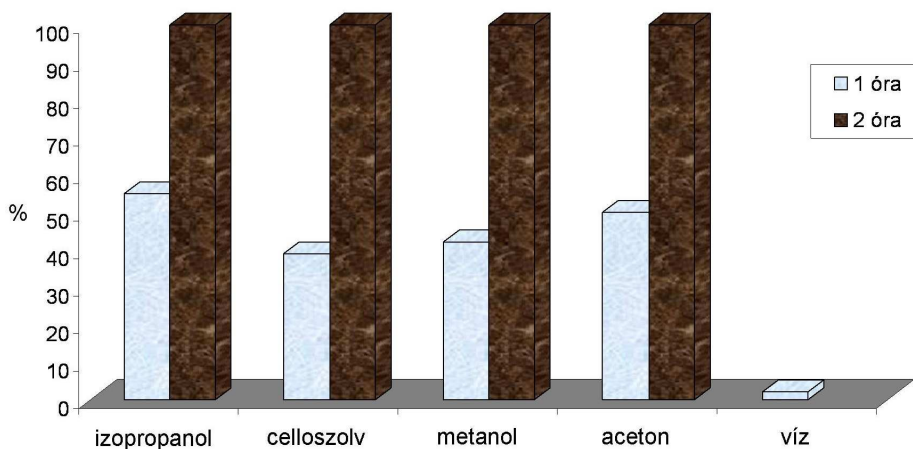


51. ábra: Fahéjaldehid hidrogénezése HCOONa -ról $\text{H}_2\text{O}/i\text{-PrOH}$ oldószer elegyben.

($T = 303\text{K}$; $[\text{kat}] = 0,0013\text{ M}$; $[\text{mtppms}] = 0,0106$; $[\text{szub}]/[\text{kat}] = 100$;
 $[\text{HCOONa}] = 0,4\text{ M}$; $5\text{ ml H}_2\text{O}$; $2,5\text{ ml } i\text{-PrOH}$;))

Az ábrából kitűnik, hogy a reakció során 100%-ban a $\text{C}=\text{O}$ kettős kötés redukciója játszódik le, és a viszonylag alacsony hőmérséklet ellenére is közel 100% a konverzió 2 óra reakcióidő elteltével.

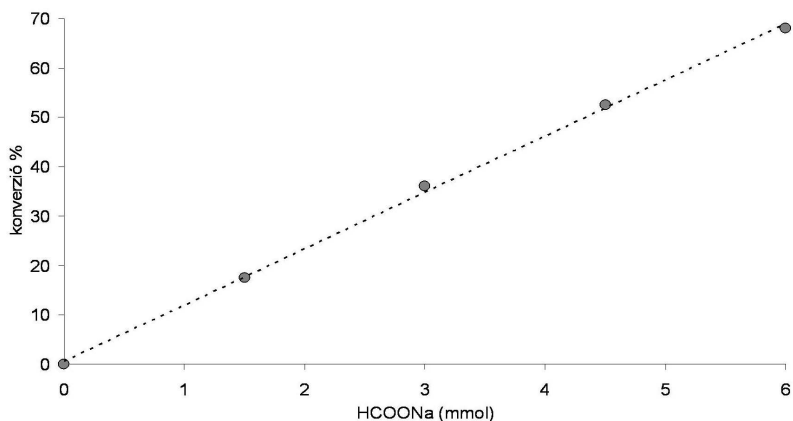
Mivel számos esetben kimutatták, hogy az $i\text{-PrOH}$ bázis hatására H-forrásként is szerepelhet, megvizsgáltuk a reakciót egyéb vízzel korlátlanul elegyedő szerves oldószer alkalmazásával is (52. ábra).



52. ábra: Fahéjaldehid redukciója különböző oldószerkelevekben
 ($T = 303\text{K}$; $[kat] = 0,0013\text{ M}$; $[mtppms] = 0,0106$; $[szub]/[kat] = 100$;
 $[HCOONa]=0,4\text{ M}$; $5\text{ ml H}_2\text{O}$; $2,5\text{ ml szerves oldószer}$)

Az ábráról leolvasható, hogy tulajdonképpen mindegyik oldószer elegendő alkalmazható a reakció közegeként, hiszen 2 óra alatt közel 100% konverziót sikerült elérni. Az utolsó oszlop egy olyan vizes-szerves kétfázisú reakció eredményét mutatja, ahol a szerves fázis maga a fahéjaldehid. Látható, hogy hidrogénezés gyakorlatilag nem tapasztalható. Az is levonható következtetésként, hogy a H-forrás a HCOONa, hiszen ha nincs *i*-PrOH a rendszerben, akkor is hasonlóképpen jól megy a reakció. Viszont az *i*-PrOH bizonyult a legjobbnak (egy óra alatt ebben érték el a legmagasabb konverzió értéket, valamint az *i*-PrOH magasabb gőznyomása lehetővé teszi a magasabb hőmérsékleten való reakció vizsgálatát) úgyhogy a továbbiakban ezt alkalmaztuk.

Hasonló rendszerekben kimutatták, hogy a HCOONa mellett annak protonált formája a HCOOH is lehet a H-forrás [65]. Ennek kiderítésére az 53. ábrán látható a mérésorozatot végeztük el.



53. ábra: Fahéjaldehid redukciója

HCOOH/HCOONa arány hatása a H₂O/i-PrOH oldószerben

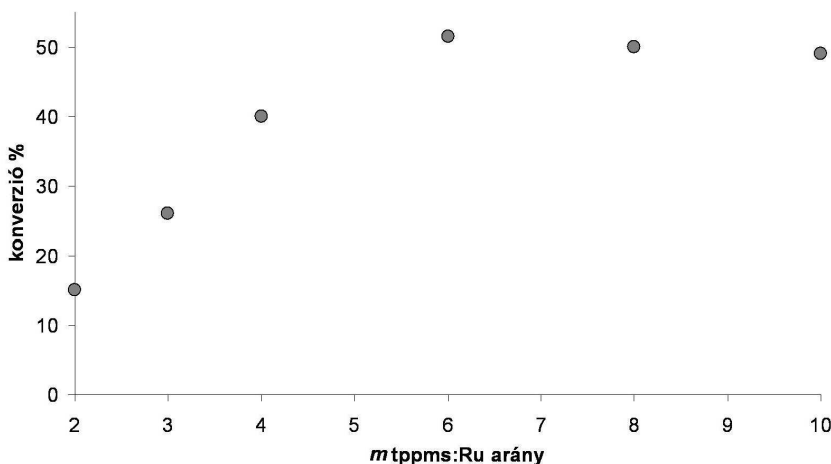
t = 1 óra; T = 303K; [kat] = 6,67x10⁻⁴ M; [mtppms] = 5,3x10⁻³ M;

[szub]/[kat] = 200; 4 ml H₂O; 3,5 ml i-PrOH;

*n_(HCOOH) + n_(HCOONa) = 6*10⁻³ mol (0,8 M)*

Amint az az 53. ábrán látható tisztán hangyasavat alkalmazva H-forrásként nem tapasztaltunk reakciót, míg a HCOONa arányának növelésével a reakció során a konverzió értéke folyamatosan nő. A legmagasabb értéket akkor kaptuk amikor tisztán Na-formiátot alkalmaztunk.

Megvizsgáltuk a foszfin:ruténium arány hatását a reakcióra, ugyanis korábbi tapasztalatok azt mutatták, hogy a kialakuló katalitikusan aktív komplexfeleségekben esetleg több foszfin lehet, mint amennyi eredetileg a bemért komplexben van. Az eredményeket az 54. ábra mutatja.

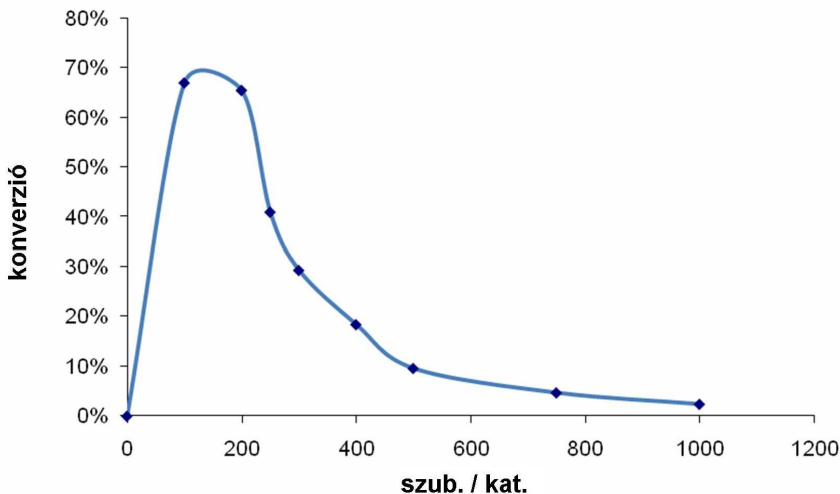


54. ábra: A mtppps-Ru arányának hatása a fahéjaldehid redukciójára hidrogénátviteli reakcióban.

$t = 1$ óra; $T = 303\text{K}$; $[\text{kat}] = 6,67 \times 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{szub}]/[\text{kat}] = 200$; 4 ml H_2O ;
3,5 ml *i*-PrOH; $[\text{HCOONa}] = 0,8 \text{ M}$

Az ábrából kitűnik, hogy ha a mtppps/Ru arány 6 akkor az elért konverzió maximumot ér el. Ha azonban tovább növeljük a foszfin arányát akkor csak kismértékű csökkenés tapasztalható. Ennek magyarázata lehet, hogy egyéb reakció is lejátszódik a mtppps feleslege és a fahéjaldehid között. Irodalomból ismert, hogy a mtppps [54,55] és a mtppts (háromszorosan szulfonált trifenil-foszfin) [56] a fahéjaldehiddel foszfóniumsó képződése közben reagál. Ezt ^{31}P -NMR méréssel alá is támasztottuk ebben a hasonló rendszerben: a foszfóniumsó –hasonlóan a mtppts analóggal– $\delta=25,6$ ppm-nél ad jelet. Így csökken a mtppps felesleg az oldatban, tehát nem tudja olyan nagy mértékben csökkenteni a reakciósebességet, mint azt számos egyéb esetben kimutatták (foszfin-inhibíció) [66].

Megvizsgáltuk továbbá a katalizátor és a szubsztrátum (fahéjaldehid) arányának hatását a konverzióra. Az 55. ábra jól mutatja, hogy a fahéjaldehid részarányának növelésével a konverzió értéke maximum görbe szerint változik.



55. ábra: Szubsztrátum inhibíció

$t = 1$ óra; $T = 303K$; $[kat] = 6,67 \times 10^{-4} M$; 4 ml H_2O ; $3,5$ ml $i-PrOH$;
 $[HCOONa] = 0,8 M$

Ez azt mutatja, hogy a szubsztrátum mennyiségének növelése hatással van a katalizátor hidrogénátviteli reakcióban aktív komplexének kialakulására. Az irodalomból az is ismeretes, hogy az átmenetifémek foszfin komplexei képesek aldehidekből a CO elvonásra, ezáltal a képződő CO-t tartalmazó komplexek katalitikus aktivitása más lehet a kiindulási komplexhez képest. Azonban az ebben a rendszerben végzett NMR-mérések nem mutatnak karbonil-komplex kialakulására utaló jeleket. Vagyis inkább elképzelhető, hogy a fahéjaldehid nagy feleslegben való alkalmazáskor elfoglalja a formiát helyét a koordinációs szférában és

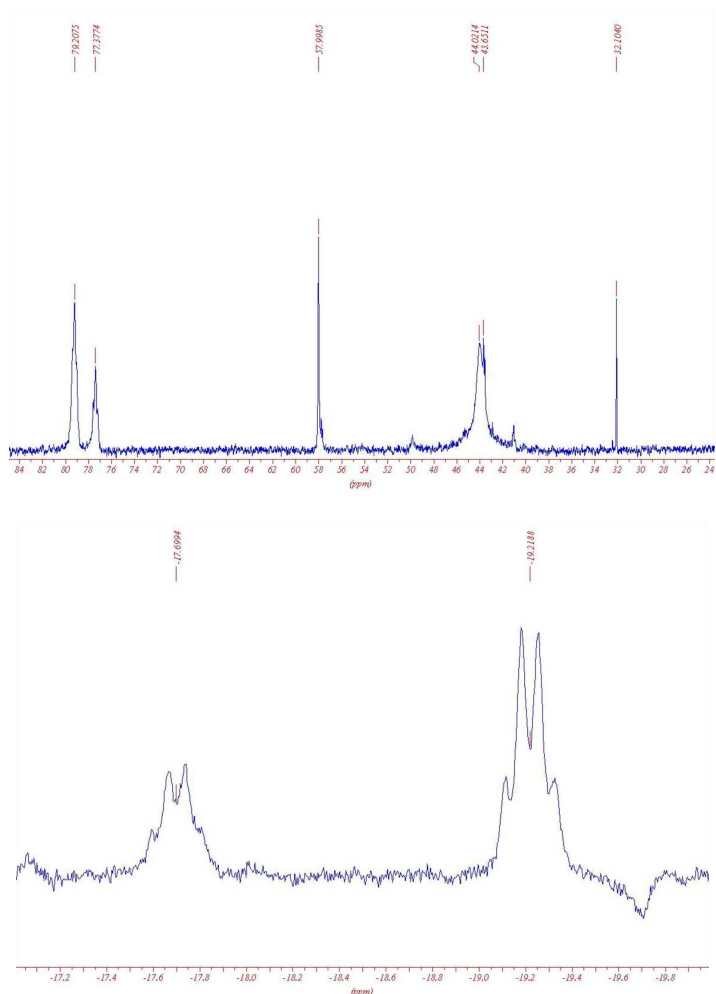
így már nem lesz aktív a képződő komplex a redukcióban. Ezt azonban további mérésekkel még alá kell támasztani.

4.5.2. A *transz*-[RuH₂(HCOO)(mtppps)₃]-komplex szerkezetének meghatározása

Az előző fejezetben bemutattam, hogy a [{RuCl₂(mtppps)₂]₂}-komplex már alacsony hőmérsékleten is képes aktívan katalizálni a fahéjaldehid redukcióját H₂O/*i*-PrOH oldószerkeletben HCOONa-ról történő hidrogénátviteli reakcióban. A korábbi fejezetekben bemutatott eredmények alapján várható volt, hogy ebben a rendszerben is kialakulnak Ru-hidrid komplexek, amik tulajdonképpen a redukcióban a katalizátor aktív formáit jelentik.

Mindezek igazolására megvizsgáltam a [{RuCl₂(mtppps)₂]₂}-komplex reakcióját a H-forrásként alkalmazott HCOONa-tal H₂O/*i*-PrOH elegyben. A formiát / katalizátor arányt le kellett csökkentenem, mert a katalizátorra nézve viszonylag tömény NMR-oldatokban nagy feleslegben alkalmazva a HCOONa-ot az oldat kétfázisú lett. Az ideális arány a [Ru]:[HCOONa]=1:20-nak adódott, ugyanis ilyen körülmények között a képződő hidridek mérhetőek voltak.

Az oldatról felvett ¹H- és ³¹P-NMR spektrumok az 56. ábrán láthatóak.

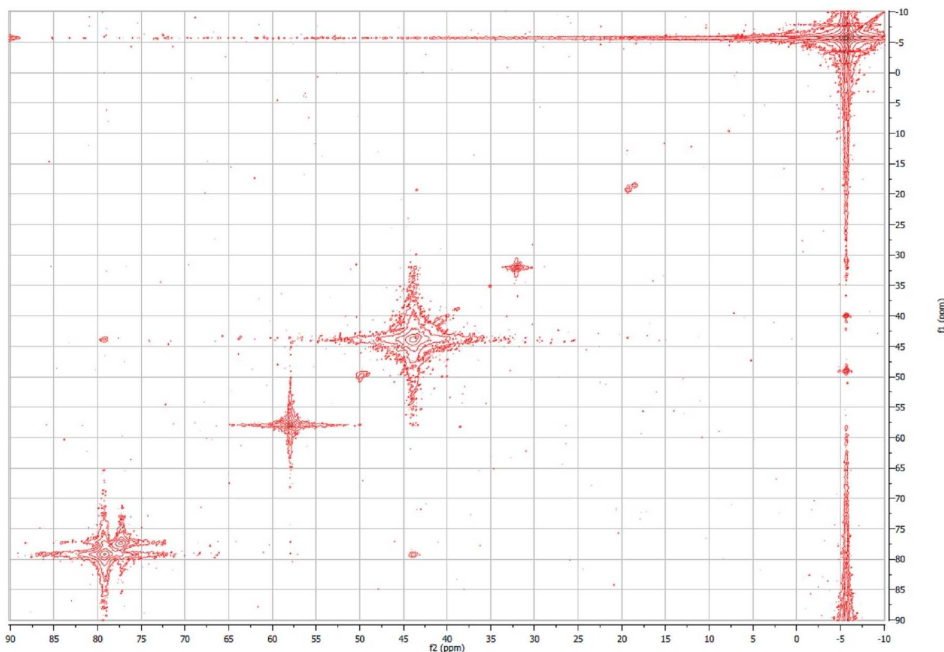


56. ábra: ^{31}P - és ^1H -NMR spektrumok a $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtpmps})_2\}_2]/\text{HCOONa}$ $\text{H}_2\text{O}/i\text{-PrOH}$ -ban ($[\text{Ru}] = 0,042 \text{ M}$, $[\text{mtpmps}] = 0,17 \text{ M}$, $[\text{HCOONa}] = 0,84 \text{ M}$; $0,6 \text{ ml } \text{H}_2\text{O}/i\text{-PrOH} = 1/1$; D_2O kapilláris)

Mindkét spektrumból az a következtetés vonható le, hogy ebben a rendszerben kétféle Ru-hidrid van jelen. Az új hidrid jelek $\delta = -17,7 \text{ ppm}$ és $\delta = -19,2 \text{ ppm}$ eltolódásnál jelentkeznek. Kezdetben (néhány perccel az oldat elkészítése után) csak a $-19,2 \text{ ppm}$ -nél levő jel van a spektrumban, majd kb 1 óra elteltével egy egyensúly áll be a két jel között. Basset és

munkatársai már beszámoltak a $[\text{RuH}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{mtppts})_3]$ -komplex kialakulásáról, és azt találták, hogy a hidrid régióban egy kvartett jelentkezik -17,5 ppm-nél [24]. Feltételezhető tehát, hogy ebben az oldatban is egy, a háromszorosan szulfonált trifenil-foszfint tartalmazó komplexhez hasonló komplex képződik, kicsit magasabb kémiai eltolódásnál adva a megfelelő kvartettet. A 4.1. fejezetben már bemutattam a *cisz*- $[\text{RuH}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{mtpms})_3]$ -komplex spektrális jellemzőit, szerkezetét. Mivel a két komplex sztöchiometriailag teljesen azonos, a HCOONa reakciójában képződő akva-komplex szerkezetét *transz*-dihidrid elrendezésűnek gondolom.

A $\delta = -19,2$ ppm-nél megjelenő hidrid jelet a *transz*- $[\text{RuH}_2(\text{HCOO})(\text{mtpms})_3]$ -komplex jeleként azonosítottam. A ^{31}P -NMR spektrum eléggé jelgazdag így az egyes komplexekhez tartozó jelek azonosítása nem egyszerű feladat. Sikerült ^{31}P - ^{31}P COSY 2D NMR spektrumot felvenni az oldatról (57. ábra).



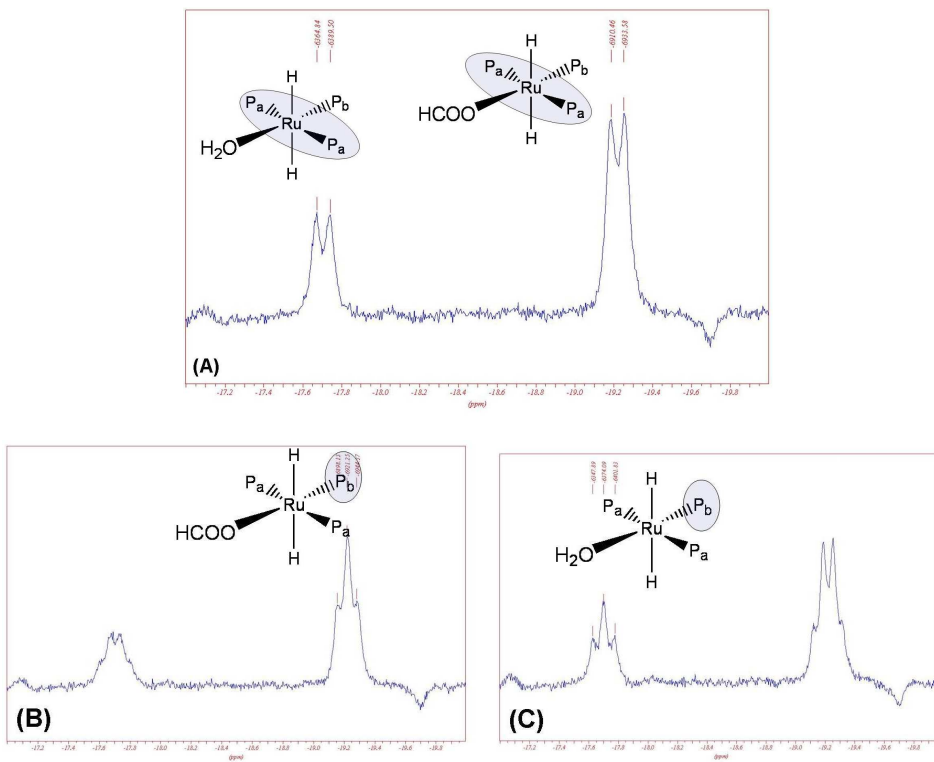
57. ábra: ^{31}P - ^{31}P COSY spektrum

($[\text{Ru}] = 0,042 \text{ M}$, $[\text{mtppms}] = 0,17 \text{ M}$, $[\text{HCOONa}] = 0,84 \text{ M}$; $0,6 \text{ ml}$

$\text{H}_2\text{O}/i\text{-PrOH} = 1/1$; D_2O kapilláris)

Keresztcsúcsot a 2D felvételen a 79,2 ppm-nél található jel és a ~44 ppm-nél található széles jelnél látunk. Ez azt mutatja, hogy ezekhez a csúcsokhoz tartozó jelek vannak egymással skaláris csatolásban, vagyis a hozzájuk tartozó foszfinok vannak egy komplexben. A szerkezet finomításához további méréseket végeztem.

Sikerült egy olyan impulzus szekvenciát írni –illetve egy általánosan használt mérőprogramot átírni– amelynek alkalmazásával az ^1H -NMR spektrumban jelentkező kvartettek multiplicitása változtatható volt az egyes foszfor jelek jelszelektív lecsatolásával (58. ábra).

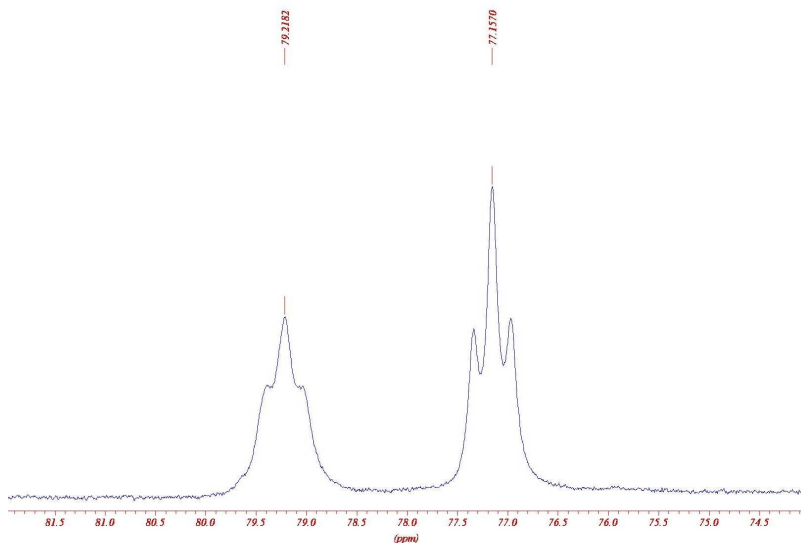


58. ábra: Szelektív ^1H -NMR spektrumok; $[\text{Ru}] = 0,042 \text{ M}$, $[\text{mtpms}] = 0,17 \text{ M}$, $[\text{HCOONa}] = 0,84 \text{ M}$; $0,6\text{ml H}_2\text{O}/i\text{-PrOH}=1/1$; D_2O kapilláris (A: $^1\text{H}\{^31\text{P} \sim 44\text{ppm}\}$; B: $^1\text{H-NMR}\{^31\text{P} \sim 79\text{ppm}\}$; C: $^1\text{H-NMR}\{^31\text{P} \sim 77\text{ppm}\}$)

Amint az látható az (A) ábra részleten a két kvartettből két dublett lesz, vagyis sikeresen lecsatoltam a két P_a jelzésű foszfint mindkét komplexben. A (B) spektrumban a formiátot koordináló komplex P_b jelű (a formiáthoz transz helyzetben lévő) foszfint csatoltam le szelektíven, így lett a megfelelő kvartettből triplétt. Hasonlóan a (B)-hez a (C) spektrumban is a P_b jelzésű foszfint sikerült szelektíven lecsatolni és így kaptam az akva-komplex kvartettjéből a megfelelő tripléttet. Ezzel a módszerrel teljesen egyértelműen bizonyítható, hogy az egyes foszfor

jelek mely hidrid jelekhez tartoznak, vagyis mely kémiai eltolódáshoz tartozó jelek tartoznak egy molekulához.

A HCOO^- koordinációjának bizonyítására ^{13}C -ben dúsított HCOONa -tal is végeztem NMR-méréseket. A főlegben lévő HCOONa ^{13}C -NMR jele ($\delta = 170,7$ ppm, $^1J_{\text{CH}} = 193\text{Hz}$) mellett megjelent a koordinált formiát jele is $\delta = 174$ ppm-nél ($^1J_{\text{CH}} = 195\text{Hz}$). A komplexben lévő HCOO^- jele viszonylag széles jel, azonban multiplicitása nem állapítható meg. Ez azt is mutatja, hogy a formiát az oxigéneken keresztül koordinálódik (a $^2J_{\text{CH}}$ illetve a $^2J_{\text{CP}}$ 15-20Hz nagyságrendbe esnek, azonban ezek nem láthatóak a spektrumban). A dúsított formiáttal végzett NMR mérésorozat egy további eredményét mutatja az 59. ábra.



59. ábra: A $^3J_{\text{CP}}$ meghatározása $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR spektrumból ($[\text{Ru}] = 0,042$ M, $[\text{mtpms}] = 0,17$ M, $[\text{H}^{13}\text{COONa}] = 0,84$ M; $0,6\text{ml H}_2\text{O}/i\text{-PrOH}=1/1$; D_2O kapilláris)

Az ábráról leolvasható, hogy a 77,1 ppm-nél jelentkező jelnek nincs plusz felhasadása, azonban a 79,2 ppm-nél lévő jel szélesedik és bár nem

teljesen feloldott, de a $^3J_{CP}$ meghatározható és kb 5 Hz-nek adódik, ami nagyságrendileg megfelel a hasonló rendszerekben mért három kötéses csatolási állandóknak [67].

A $[\{RuCl_2(mtppps)_2\}_2]/HCOONa$ $H_2O/i-PrOH$ -ban végzett NMR vizsgálatok eredményeit összefoglalva a 4. táblázat tartalmazza.

	<i>transz</i> - $[RuH_2(HCOO)(mtppps)_3]$	<i>transz</i> - $[RuH_2(H_2O)(mtppps)_3]$
1H-NMR	$\delta = -19,2$ ppm (td)	$\delta = -17,7$ ppm (td)
$^2J_{HP(a)}$	23 Hz	25 Hz
$^2J_{HP(b)}$	23 Hz	27 Hz
^{31}P-NMR	$\delta_{P(a)} = 44$ ppm (sz); $\delta_{P(b)} = 79,2$ ppm (t)	$\delta_{P(a)} = 44$ ppm (sz); $\delta_{P(b)} = 77,1$ ppm (t)
^{13}C-NMR	$\delta_{\text{koord HCOO}} = 174$ ppm (sz)	
$^3J_{CP}$	5 Hz	

4. táblázat: A Ru-formiát és a Ru-akva komplexek spektrális adatai
(felhasználva az 58. ábrán alkalmazott jelöléseket).

Az NMR mérésekből továbbá az is következik, hogy a 4.5.1. fejezetben részletezett hidrogénátviteli reakciókban a katalitikusan aktív hidrid a *transz*- $[RuH_2(HCOO)(mtppps)_3]$, mivel a katalitikus reakció körülményei között (ahol általában 200-szoros a HCOONa feleslege) gyakorlatilag csak ez a hidrid van jelen. Ugyanis az akva komplex képződése háttérbe szorul a nagy formiát koncentráció miatt.

5. Összefoglalás

A monoszulfonált trifenil-foszfin ruténium(II)-vel alkotott fémorganikus komplexei számos hidrogénezési és hidrogénátviteli reakcióban aktív katalizátorok. Elsősorban vízzel oldható szubsztrátumok hidrogénezésében illetve vizes szerves kétfázisú rendszerekben modellvegyületek (pl.: fahéjaldehid) hidrogénezésében vizsgálták őket. Ismeretes továbbá, hogy a katalitikus folyamatokban a katalitikusan aktív köztitermék általában valamilyen átmenetifém-hidrid, amelyek a körülmények megfelelő változtatásával egymásba reverzibilisen átalakíthatók. Ezen folyamatok segítségével számos esetben a reakció szelektivitása is megváltozik, amely fontos lehet ipari alkalmazások terén is.

Doktori munkám során ezekkel a Ru(II) hidridek vizsgálatával foglalkoztam vizes oldatokban. Meghatároztam különböző NMR módszerekkel a következő komplexek összetételét, szerkezetét: *cisz*-[RuH₂(H₂O)(mtppps)₃], *transz*-[RuH₂(mtppps)₄], [RuH₂(H₂)(mtppps)₃], *transz*-[RuH₂(HCOO)(mtppps)₃]. Megvizsgáltam a [RuHCl(CO)(mtppps)₃]-komplex esetében a klorid disszociációjának a hatását számos katalitikus reakcióban. Foglalkoztam a fahéjaldehid Na-formiátról történő hidrogénezésével hidrogénátviteli reakcióban, valamint meghatároztam a reakcióban kulcsszerepet játszó hidrid-féleség szerkezetét.

Vizsgálatokat végeztem annak kiderítésére, hogy a [{RuCl₂(mtppps)₂]₂}-komplexből lúgos közegben képződő dihidrid milyen szerkezetű, mivel a korábban feltételezett *cisz*-[RuH₂(mtppps)₄] helyességét több kísérleti eredmény illetve elméleti számítás is

megkérdőjelezte. NMR-es titrálással sikerült meghatároznom a helyes szerkezetet, amely *cisz*-[RuH₂(H₂O)(mtpms)₃]-nak adódott. Egyértelműen bebizonyosodott tehát, hogy a Ru körül csak három foszfin található a koordinációs szférában.

Fahéjaldehid mint modellvegyület hidrogénezését vizsgáltam vizes-szerves kétfázisú rendszerben savas pH-jú puffer alkalmazása mellett [{RuCl₂(mtpms)₂]₂]-komplex katalizátor jelenlétében. Kimutattam, hogy a nyomás növelésével a szelektivitás megváltozik. Atmoszférikus nyomás alatt ilyen körülmények között viszonylag lassan a C=C kettős kötés redukálódik addig nagyobb H₂-nyomás alatt a C=O redukció válik meghatározóvá a reakciósebesség növekedése mellett, 10 bar-on már 95%-ban a telítetlen alkohol képződik.

Klasszikus és dinamikus NMR-spektroszkópai módszerekkel meghatároztam a savas és gyengén bázikus oldatokban nyomás alatt képződő hidrido-Ru-mtpms komplexek szerkezetét. Longitudinális (T₁) és transzverzális (T₂) relaxációs idők hőmérsékletfüggéséből megállapítottam a T_{1min} értékeket mindkét esetben, majd ezek felhasználásával megállapítottam, hogy savas oldatban H₂ nyomás alatt a *transz*-[RuH₂(mtpms)₄] klasszikus dihidrid képződik, míg lúgos oldatokban egy nem-klasszikus η²-H₂-t tartalmazó komplex a [RuH₂(H₂)(mtpms)₃] alakul ki. Ezen eredményekkel tulajdonképpen teljessé vált a különböző pH-kon és H₂-nyomásokon képződő hidrid féleségek köre, amelyek a [{RuCl₂(mtpms)₂]₂]-komplexből vizes oldatokban hidrogén alatt képződnek.

A [RuHCl(CO)(mtpms)₃]-komplexről már korábban kimutattuk, hogy vizes közegben a klorid ion helyére egy víz lép be egyensúlyi

reakcióban. Ennek a klorid-disszociációnak és a vizes közegben alkalmazott pH-nak a hatását vizsgáltam számos katalitikus rendszerben.

Fenilacetilén valamint fahéjaldehid vizes-szerves kétfázisú hidrogénezését vizsgáltam $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtpms})_3]$ katalizátor jelenlétében.

Fenilacetilén esetében a Cl^- -koncentráció növelése –vagyis a disszociáció visszaszorítása– kedvezett a reakció lejátszódásának, amelynek háttérében a fenilacetilén koordinációja áll. A fenilacetilén az egyik *mtpms* helyére koordinál. Az így kialakuló átmeneti komplex kloridot is tartalmaz, tehát koncentrációjának növelése elősegíti kialakulását, amely komplex aztán belső átrendeződés és a molekuláris hidrogénnel történő reakciót követően adja a terméket.

Fahéjaldehid esetében a klorid koncentráció növelésének pont ellenkező hatása van, vagyis csökken a konverzió mértéke. Ebben az esetben is a szubsztrátum koordinációja a kulcs, mivel az aldehid a klorid/víz helyére lép be. A víz cseréje valószínűleg könnyebben lejátszódik, tehát a klorid-disszociáció visszaszorítása nem kedvez a reakciónak.

A pH növelése mind a fahéjaldehid, mind pedig a fenilacetilén katalitikus hidrogénezése esetében csökkenti a konverzió értékeket. Ennek háttérében pedig a $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtpms})_3]$ -komplex lúgos közegben történő deprotonálódása áll. A képződő $[\text{RuH}(\text{OH})(\text{CO})(\text{mtpms})_3]$ pedig már nem aktív katalizátora a hidrogénezési reakcióknak.

Vizes-szerves kétfázisú rendszerben vizsgáltam továbbá a fenilacetilén valamint a fahéjaldehid hidroszililezését. Fenilacetilén

esetében megállapítottam, hogy a klorid koncentráció növelésének nincs számottevő hatása.

Fahéjaldehid hidroszililezésének esetében megállapítottam, hogy mind a $[\text{Ru-Cl}]$ mind pedig a $[\text{Ru-H}_2\text{O}]$ komplex a karbonil kettős kötés átalakítását katalizálja. Mindkét komplex esetében a pH-nak jelentős szerepe van. Az akva-komplex esetében a pH növelésével maximumgörbe szerint változik a konverzió (maximum pH $\sim 5,5$), a kloro-komplexszel pedig a pH növelésével drasztikusan csökken a konverzió mértéke. Kimutattam, hogy SiHMe_2Ph -nal végezve a hidroszililezést egy új hidrid képződik semleges és lúgos oldatban kloridmentes rendszerben, amelyet $[\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{mtppps})_3]$ -nek azonosítottam. A klorid koncentráció növelésével a dihidrid és a kloro-komplex van jelen az oldatban. Mindezek alapján belátható, hogy ebben a rendszerben a $[\text{RuH}(\text{H}_2\text{O})(\text{CO})(\text{mtppps})_3]$ az aktív katalizátor és sem a $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtppps})_3]$ sem pedig a képződő dihidrid nem aktív a hidroszililezésben.

Fahéjaldehid hidrogénezését vizsgáltam homogén fázisban Na-formiátról történő hidrogénátviteli reakcióban $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ katalizátor jelenlétében. Megállapítottam, hogy már igen enyhe körülmények között is (30°C) lejátszódik a $\text{C}=\text{O}$ kötés redukciója 100%-os szelektivitással $\text{H}_2\text{O}/i\text{-PrOH}$ oldószerkeletet alkalmazva. A fahéjaldehiddel való reakció homogén fázisban való kivitelezéséhez más szerves oldószerek is alkalmasak: aceton, metanol, celloszolv.

Hidrogén forrásként $\text{HCOOH}/\text{HCOONa}$ -ot is használtam és azt tapasztaltam, hogy tiszta HCOOH alkalmazása esetén gyakorlatilag nincs reakció, míg a HCOONa mennyiségének növelésével a konverzió

folyamatosan nő. A legmagasabb konverzió értéket tiszta HCOONa-ról történő hidrogénátvitel esetén értem el.

Meghatároztam továbbá az optimális Ru/*mtpms* arányt illetve vizsgáltam a szubsztrátum inhibíciót is. A legmagasabb konverzió értékeket akkor értem el amikor a Ru:*mtpms* = 1:6 illetve a [szub]:[kat] ~ 200:1-hez.

NMR spektroszkópai méréseket végeztem annak kiderítésére, hogy a $[\{\text{RuCl}_2(\textit{mtpms})_2\}_2]$ és a HCOONa között van-e valamilyen reakció, képződik-e valamilyen katalitikusan aktív Ru-hidrid, amely a fahéjaldehid hidrogénezésében szerepet játszik. Azt találtam, hogy H₂O/*i*-PrOH oldószerkeletben a *transz*-[RuH₂(HCOO)(*mtpms*)₃] komplex képződik. Szerkezetét klasszikus 1D és 2D NMR-spektroszkópiás módszerekkel valamint szelektív lecsatolási technikák alkalmazásával bizonyítottam.

6. Summary

The monosulfonated triphenylphosphine complexes of transition metals are active catalysts in some hydrogenation and hydrogen transfer reactions. Such complex catalysts are used in aqueous and aqueous-organic biphasic catalytic systems. The active catalytic intermediates in these catalytic processes are transition metal hydrides. The various hydride species can transform into other hydride structures on change of some reaction parameters (pressure, temperature, pH, etc.). Such transformations allow the modification of the reaction selectivity and their study is important also for practical applications.

In my work the $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ and $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtppps})_3]$ complexes were used; these compounds are well-known and have been well characterized earlier by several research groups. I determined the structure of *cis*- $[\text{RuH}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{mtppps})_3]$, *trans*- $[\text{RuH}_2(\text{mtppps})_4]$, $[\text{RuH}_2(\text{H}_2)(\text{mtppps})_3]$, *trans*- $[\text{RuH}_2(\text{HCOO})(\text{mtppps})_3]$ complexes by various classical and dynamic methods of NMR spectroscopy. The effect of the chloride dissociation from the $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtppps})_3]$ complex in some hydrogenation and hydrosilylation reactions was also investigated. I made detailed measurements on the hydrogenation of *trans*-cinnamaldehyde in hydrogen transfer reaction from aqueous sodium-formate and characterized the catalytically active species in this reaction as *trans*- $[\text{RuH}_2(\text{HCOO})(\text{mtppps})_3]$.

I studied the reaction of $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ with H_2 in basic aqueous solutions under atmospheric hydrogen pressure because some experimental results and theoretical calculations suggested that the earlier established hydride structure: *cis*- $[\text{RuH}_2(\text{mtppps})_4]$ was not correct.

Indeed, NMR titration measurements proved the *cis*-[RuH₂(H₂O)(mtppps)₃] composition. Consequently, in this solution three mtppps ligands coordinate to the Ru center.

The hydrogenation of the *trans*-cinnamaldehyde in aqueous-organic biphasic systems was chemoselective with respect to the corresponding alcohol under acidic conditions and high hydrogen pressure. This reaction under atmospheric hydrogen pressure was highly selective in the reduction of C=C double bond, giving a specific example of the change of selectivity by pressure.

I characterized the various Ru-mtppps-hydrides under acidic and basic conditions and under higher hydrogen pressure by classical and dynamic NMR spectroscopy. The T₁(min) was determined by the longitudinal (T₁) and transversal (T₂) relaxation times at various temperatures. The results showed that in acidic solution under 5-100 bar hydrogen pressure: *trans*-[RuH₂(mtppps)₄] was generated; conversely, in basic conditions and 5-100 bar hydrogen pressure [RuH₂(H₂)(mtppps)₃] was the exclusive hydride species. The latter complex is one of the rare non-classical (η^2 -H₂) hydrides observed so far in aqueous solution.

Earlier we studied the equilibrium of the chloro-Ru- and aqua-Ru-complexes obtained from [RuHCl(CO)(mtppps)₃] in aqueous solution. I measured the influence of this chloride dissociation and the variation of the pH in some catalytic systems. Hydrogenation of phenylacetylene and *trans*-cinnamaldehyde in aqueous-organic biphasic systems with [RuHCl(CO)(mtppps)₃] catalyst were chosen as model reactions.

A higher chloride concentration resulted in a higher conversion of phenylacetylene hydrogenation. This observation can be rationalized by considering the coordination of phenylacetylene. The substrate coordinate

to the place of one *mtp* ligand in the coordination sphere. The stability of that intermediate complex increases with an increase of the chloride concentration because it contains one coordinated chloride. After rearrangement and reaction with molecular hydrogen that complex collapses to yield the products.

The effect of chloride on the hydrogenation of *trans*-cinnamaldehyde was the opposite, namely, the conversion lowered on the increase of chloride concentration. The key step in this regard is also the coordination of the substrate. The aldehyde coordinates to the place of H₂O or Cl⁻, and the water exchange is probably easier than that of chloride.

The pH effect on the hydrogenation of *trans*-cinnamaldehyde and phenylacetylene was the same. Both reactions showed lower conversions of the substrate with increasing pH. The explanation of these results is in the deprotonation of the [RuH(H₂O)(CO)(*mtp*)₃]. At higher pH the prevalent [RuH(OH)(CO)(*mtp*)₃] complex is not an active catalyst of hydrogenation.

The hydrosilylation of *trans*-cinnamaldehyde and phenylacetylene with SiHMe₂Ph was also investigated, but no effect was observed in the hydrosilylation of phenylacetylene at several chloride concentrations applied.

The [Ru-Cl] and the [Ru-H₂O] complexes were the active catalysts in the hydrogenation of the C=O double bond in the reaction of *trans*-cinnamaldehyde. However, with both complexes the important parameter was the pH of the solutions. The catalytic activity of the aqua-complex as a function of pH followed a maximum curve (max.: pH ~ 5,5). Conversely, the activity of the chloro-complex decreased abruptly with an

increase of the pH. A new hydride species was detected in neutral and basic solutions in the absence of chloride. The new hydride was found to be $[\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{mtppps})_3]$, which has no catalytic activity in this system. In addition, under basic conditions and at higher chloride concentrations $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtppps})_3]$ and $[\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{mtppps})_3]$ are in equilibrium. Finally I characterized the active catalyst in this hydrosilylation reaction, as $[\text{RuH}(\text{H}_2\text{O})(\text{CO})(\text{mtppps})_3]$; of course, any decrease of its concentration as a consequence of increasing chloride concentrations results in lower catalytic activities.

I also made some single-phase measurements on the hydrogenation of *trans*-cinnamaldehyde by hydrogen transfer from aqueous HCOONa with $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ as catalyst. Conversion of the substrate and the selectivity towards C=O hydrogenation was 100% in H₂O/*i*-PrOH solution under mild conditions (30°C, 2 hour). I tried some other water-miscible organic solvents: acetone, methanol, methyl cellosolve. Application of these solvents was also successful.

HCOOH/HCOONa mixtures could also be used as hydrogen source instead of HCOONa and I established the best formic acid/formate ratio (0/1). In formic acid the reaction didn't proceed. The best conversions were observed when I used pure sodium-formate alone. The optimal ratios of [Ru]:[mtppps] and [sub]:[cat], were determined: [Ru]:[mtppps]=1:6 and [sub]:[cat] = 200:1.

NMR experiments were performed in the $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ / HCOONa / H₂O / *i*-PrOH system to explore the reaction between the complex and formate. I have established that a new hydride species is formed in solution, namely *trans*- $[\text{RuH}_2(\text{HCOO})(\text{mtppps})_3]$. This

dihydride was characterized by various 1D, 2D and selective decoupling NMR experiments.

7. Irodalomjegyzék

- [1] Kubas, G. J. Ryan, R. R. Swanson, B. I. Vergamini, P. J.; Wasserman, H. J: Characterization of the first examples of isolable molecular hydrogen complexes, $M(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2(\text{H}_2)$ (M = molybdenum or tungsten; R = Cy or isopropyl). Evidence for a side-on bonded dihydrogen ligand, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 451–452
- [2] M. A. Esteruelas, J. Herrero, A. M. López, L. A. Oro, M. Schulz, H. Werner: Hydrogenation of benzylideneacetone catalyzed by chlorodihydrido-bis(diisopropylphosphine)iridium: kinetic evidence for the participation of an iridium- η^2 -dihydrogen complex in the activation of molecular hydrogen *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4013-4014
- [3] L. A. Bowden, J. D. Atwood: Steric effects on binding O_2 , SO_2 and CH_3I to square-planar iridium(I) complexes, $\text{trans-Ir}(\text{CO})(\text{Cl})(\text{P}(\text{i-Pr})_3)_2$ and $\text{trans-Ir}(\text{CO})(\text{Cl})(\text{P}(\text{t-Bu})_2\text{Me})_2$ *J. Coord. Chem.* **1998**, *46*, 203-209
- [4] R. Gelabert, M. Moreno, J. M. Lluch, A. Lledos, V. Pons, D. M. Heinekey: Synthesis and properties of compressed dihydride complexes of Iridium: Theoretical and spectroscopic investigations *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8813-8822
- [5] C. Jangala, E. Rosenberg, D. Skinner, S. Aime, L. Milone, E. Sappa: Regiospecific substitution of trialkylphosphines for carbon monoxide in hydridoorganoruthenium clusters *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1571-1575
- [6] D. G. Hamilton, R. H. Crabtree: An NMR Method for Distinguishing Classical from Nonclassical Structures in Transition-Metal Polyhydrides *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4126-4133

- [7] G. J. Kubas: Fundamentals of H₂ binding and reactivity on transition metals underlying hydrogenase function and H₂ production and storage *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4152-4205
- [8] Z. W. Li, H. Taube: Modulation of physical and chemical properties of η^2 -H₂ complexes of osmium ammines by facile substitution *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8946-8947
- [9] P. V. Grundler, O. V. Yazyev, N. Aebischer, L. Helm, G. Laurenczy, A. E. Merbach: Kinetic studies on the first dihydrogen aquacomplex, [Ru(H₂)(H₂O)₅]²⁺: Formation under H₂ pressure and catalytic H/D isotope exchange in water, *Inorg. Chim. A.* **2006**, *359*, 1795-1806
- [10] S. Ahrland, J. Chatt, N. R. Davies, A. A. Williams: The relative affinities of co-ordinating atoms for silver ion. Part I. Oxygen, sulphur, and selenium *J. Chem. Soc.* **1958**, 264-276
- [11] G. Wright, J. Bjerrum: Studies on Metal Ion Co-ordination in Solution. II. The Complex Formation of m-Diphenylphosphinobenzene-m-sulphonate with Bismuth. *Acta Chem. Scand.* **1962**, *16*, 1262-1270
- [12] H. Schindlbauer: Reaction between alkali metal phosphides and the salts of aromatic sulfonic acids. II. Reaction of substituted aromatic sulfonates with potassium diphenylphosphide *Monatsh. Chem.* **1965**, *96*, 2051-2057
- [13] Papp Gábor: Monoszulfonált trifenilfoszfinok és komplexeik vizsgálata *Diplomamunka KLTE* **1999**
- [14] C. A. Tolman: Steric effects of phosphorus ligands in organometallic chemistry and homogeneous catalysis *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313-348
- [15] P. R. Hoffmann, K. G. Caulton: Solution structure and dynamics of five-coordinate d⁶ complexes *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4221-4228

- [16] T. A. Stephenson: Some anionic ruthenium(III) and rhodium(III) complexes of tertiary monophosphines and arsines *J. Chem. Soc. A.* **1970**, 889-897
- [17] B. R. James, L. D. Markham: Dissociation of dichlorotris(triphenylphosphine)ruthenium(II) in benzene and in N,N-dimethylacetamide solution *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 97-100
- [18] F. Joo, Z. Toth: Catalysis by water-soluble phosphine complexes of transition metal ions in aqueous and two-phase media *J. Mol. Catal.* **1980**, *8*, 369-383
- [19] A. F. Borowski, D. J. Cole-Hamilton, and G. Wilkinson: Water-soluble transition metal phosphine complexes and their use in two-phase catalytic reactions of olefins. *Nouv. J. Chim.* **1978**, *2*, 137-144
- [20] G. Papp, J. Kovács, A. C. Bényei, G. Laurenczy, L. Nádasdi, F. Joó: (*para*-Diphenylphosphino)benzenesulfonic acid and its ruthenium(II) complexes: an old water soluble phosphine ligand in a new perspective *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 635-641
- [21] B. Cornils, E.G. Kuntz: Introducing TPPTS and related ligands for industrial biphasic processes *J. Organometal. Chem.* **1995**, *502*, 177-186
- [22] J. Elek, L. Nádasdi, G. Papp, G. Laurenczy, F. Joó: Homogeneous hydrogenation of carbon dioxide and bicarbonate in aqueous solution catalyzed by water-soluble ruthenium(II) phosphine complexes *Appl. Catal. A.* **2003**, *255*, 59-67
- [23] F. Joó, J. Kovács, A. C. Bényei, Á. Kathó: The effects of pH on the molecular distribution of water soluble ruthenium(II) hydrides and its consequences on the selectivity of the catalytic hydrogenation of unsaturated aldehydes *Cat. Tod.* **1998**, *42*, 441-448

- [24] E. Fache, C. Santini, F. Senocq, J. M. Basset: Homogeneous catalysis in water. Part II. Synthesis and characterization of ruthenium water-soluble complexes *J. Mol. Catal.* **1992**, 72, 331-336
- [25] R. L. Chowdhury, J. E. Bäckvall: Efficient ruthenium-catalysed transfer hydrogenation of ketones by propan-2-ol *J. Chem. Soc., Chem Commun.* **1991**, 1063-1064
- [26] R. Bar, L. K. Bar, Y. Sasson and J. Blum: Phase transfer-catalyzed reduction of aromatic aldehydes by aqueous sodium formate in the presence of dichlorotris(triphenylphosphine)ruthenium(II): a kinetic study *J. Mol. Catal.* **1985**, 33, 161-167
- [27] F. Joó, A. Bényei: Organometallic catalysis in aqueous solutions: the biphasic transfer hydrogenation of aldehydes catalyzed by water-soluble phosphine complexes of ruthenium, rhodium and iridium *J. Mol. Catal.* **1990**, 58, 151-163
- [28] A. N. Ajjou, J-L. Pinet: The biphasic transfer hydrogenation of aldehydes and ketones with isopropanol catalyzed by water-soluble rhodium complexes *J. Mol. Catal. A* **2004**, 214, 203-206
- [29] F. Joó: Breakthroughs in Hydrogen Storage – Formic Acid as a Sustainable Storage Material for Hydrogen (Highlights) *Chem. Sus. Chem.* **2008**, 1, 805-808
- [30] A. Loges, A. Boddien, H. Junge, M. Beller: Controlled Generation of Hydrogen from Formic Acid Amine Adducts at Room Temperature and Application in H₂/O₂ Fuel Cells *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3962 – 3965
- [31] A. Boddien, B. Loges, H. Junge, M. Beller: Hydrogen Generation at Ambient Conditions: Application in Fuel Cells *Chem. Sus. Chem.* **2008**, 1, 751-758

- [32] C. Fellay, P. J. Dyson, G. Laurency: A Viable Hydrogen-Storage System Based On Selective Formic Acid Decomposition with a Ruthenium Catalyst *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3966-3968
- [33] G. Laurency, C. Fellay, P. J. Dyson: Hydrogen production from formic acid *European Patent*: WO 2008/047312 A1
- [34] C. Fellay, Y. Ning, P. J. Dyson, G. Laurency: Selective formic acid decomposition for high-pressure hydrogen generation: A mechanistic study *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3752-3760
- [35] I. S. Kolomnikov, T. S. Lobeeva; M. E. Vol'pin: Reduction of carbon dioxide by molecular hydrogen in the presence of transition metal complexes *Izv. Akad. Nauk. Ser. Khim. SSSR*, **1972**, 2329-2330
- [36] Y. Inoue, H. Izumida, Y. Sakaki, H. Hashimoto: Catalytic fixation of carbon dioxide to formic acid by transition-metal complexes under mild conditions *Chem. Lett.* **1976**, 863-864
- [37] M. M. Taqui Khan, S. B. Halligudi, Shukla, S.: Reduction of carbon dioxide by molecular hydrogen to formic acid and formaldehyde and their decomposition to carbon monoxide and water *J. Mol. Catal.* **1989**, *57*, 47-60
- [38] W. Leitner: Carbon dioxide as a raw material: the synthesis of formic acid and its derivatives from CO₂ *Angew. Chem.* **1995**, *34*, 2207 – 2221
- [39] R. A. Sanchez-Delgado, O. L. de Ochoa: Homogeneous hydrogenation of ketones to alcohols with ruthenium complex catalysts *J. Organomet. Chem.* **1980**, *202*, 427-434
- [40] R. A. Sanchez-Delgado, A. Andriollo, O. L. de Ochoa, T. Suarez, N. Valencia: Homogeneous hydrogenation of aldehydes to alcohols with ruthenium catalysts *J. Organomet. Chem.* **1981**, *209*, 77-83

- [41] R. A. Sanchez-Delgado, A. Andriollo, N. Valencia: Homogeneous hydrogenation of α,β -unsaturated aldehydes catalyzed by ruthenium and osmium complexes *J. Mol. Catal.* **1984**, *24*, 217-220
- [42] S. M. Boniface, G. R. Clark, T. J. Collins, W. R. Roper: Preparation of octahedral hydrido-aquoruthenium(II) complexes, and structural characterization of hydrido-aquodiacarbonylbis (triphenylphosphine) ruthenium(II) tetrafluoroborate *J. Organomet. Chem.* **1981**, *206*, 109-117
- [43] R. A. Sanchez-Delgado, M. Rosales, A. Andriollo: Chemistry and catalytic properties of ruthenium and osmium complexes. 6. Synthesis and reactivity of $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{NCMe})_2(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$, including the catalytic hydroformylation of hex-1-ene *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1170-1173
- [44] Z. Tóth, F. Joó, M. T. Beck: Homogeneous hydrogenations in aqueous solutions catalyzed by ruthenium-phosphine complexes *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *42*, 153-161
- [45] Horváth Henrietta: Új, vízoldható Ru(II)-foszfin komplexek előállítása és katalitikus alkalmazása *Doktori (Ph.D.) értekezés* **2006**, Debreceni Egyetem
- [46] G. Papp, H. Horváth, Á. Kathó, F. Joó: Aqueous Organometallic Chemistry. Synthesis and Solution Equilibria of Trisodium Carbonylchlorotris [3-(diphenylphosphino- κ P)benzenesulfonato]-hydrido-ruthenate (3-)($[\text{RuH}(\text{Cl})(\text{CO})\{m\text{-(Ph}_2\text{P)-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{Na}\}_3]$) and Trisodium Aquacarbonyltris [3-(diphenylphosphino- κ P)benzenesulfonato]-hydrido-ruthenate (2-) Tetrafluoroborate (1-)($[\text{RuH}(\text{CO})(\text{H}_2\text{O})\{m\text{-(Ph}_2\text{P)-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{Na}\}_3][\text{BF}_4]$) *Helv. Chim. Acta* **2005**, *88*, 566-673
- [47] A. Andriollo, A. Bolívar, F. A. López, D. E. Páez: Homogeneous catalysis in water. On the synthesis and characterization of a ruthenium

water-soluble complex: preliminary hydrogenation of olefins in a biphasic system *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 238, 187-192

[48] A. J. Chalk, J. F. Harrod: Homogeneous catalysis. II. The mechanism of the hydrosilation of olefins catalyzed by Group VIII metal complexes *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 16-21

[49] F. Faigl, L. Kollár, A. Kotschy, L. Szepes: Szerves fémvegyületek kémiája *Nemzeti Tankönyvkiadó*, **2001**

[50] F. Joó, J. Kovács, Á. Kathó, A. Béneyei, T. Decuir, D. J. Darensburg: (Meta-sulfonatophenyl)diphenylphosphine, sodium salt and its complexes with rhodium(I), ruthenium(II), iridium(I) *Inorg. Synth.* **1998**, 32, 1-8

[51] A. Rossin, G. Kovacs, G. Ujaque, A. Lledos, F. Joo : The Active Role of the Water Solvent in the Regioselective CO Hydrogenation of Unsaturated Aldehydes by $[\text{RuH}_2(\text{mtppps})_x]$ in Basic Media *Organometallics* **2006**, 25, 5010-5023

[52] J. M. Grosselin, C. Mercier: Selective hydrogenation of α,β -unsaturated aldehydes in aqueous-organic two phase solvent systems using ruthenium complexes of sulfonated phosphines *J. Mol. Catal.* **1990**, 63, L25-L27

[53] J. M. Grosselin, C. Mercier, G. Allmang, F. Grass: Selective hydrogenation of α,β -unsaturated aldehydes in aqueous-organic two phase solvent systems using ruthenium complexes of sulfonated phosphines *Organometallics* **1991**, 10, 2126-2133

[54] A. Béneyei, J. N. W. Stafford, Á. Kathó, D. J. Darensbourg, F. Joó: The effect of phosphonium salt formation on the kinetics of homogeneous hydrogenations in water utilizing a rhodium meta-sulfonatophenyl-diphenylphosphine complex *J. Mol. Catal.* **1993**, 84, 157-163

- [55] D. J. Darensbourg, F. Joo, A. Katho, J. N. W. Stafford, A. Benyei, J. H. Reibenspies: Nucleophilic addition of a water-soluble phosphine to aldehydes. Isolation of (1-hydroxyalkyl)phosphonium salts and the crystal structure of the (1-methoxy-1-benzyl)(m-sulfonatophenyl) diphenylphosphonium salt *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 175–177
- [56] M. Hernandez, Ph. Kalck: Study of the hydrogenation of α,β -unsaturated carbonyl compounds catalyzed by water-soluble ruthenium-TPPTS complexes *J. Mol. Catal. A.* **1997**, *116*, 131-146
- [57] F. Joó, J. Kovács, A. C. Bényei, L. Nádasdi, G. Laurenczy: The effect of pH on the reaction of catalytically important Rh(I) complexes in aqueous solution: reaction of $[\text{RhCl}(\text{tppms})_3]$ and $\text{trans-}[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{tppms})_2]$ with hydrogen (TPPMS=mono-sulfonated triphenylphosphine) *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 193-199
- [58] E. K. van den Beuken, W. G. J. de Lange, P. W. N. M. van Leeuwen, N. Veldman, A. L. Speak, B. L. Feringa: Synthesis and crystal structure of a dinuclear rhodium complex. Catalytic activity of mono- and dinuclear rhodium phosphite complexes in hydroformylation *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, *17*, 3561-3569
- [59] G. S. Hill, D. G. Holah, A. N. Hughes, E. M. Prokopchuk: A simple and convenient synthesis of *cis/trans*- $\text{RuH}_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)_2$ and of *trans*- $\text{RuHCl}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)_2$ *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *278*, 226-228
- [60] Nathaniel K. Szymczak, Lev N. Zakharov, and David R. Tyler: Solution Chemistry of a Water-Soluble $\eta^2\text{-H}_2$ Ruthenium Complex: Evidence for Coordinated H_2 Acting as a Hydrogen Bond Donor *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15830–15835
- [61] P.J. Baricelli, G. Rodriguez, M. Rodriguez, E. Lujano, F. López-Linares: Synthesis, characterization and aqueous-biphase hydrogenation

of olefins by the ruthenium complexes $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{TPPMS})_2$ and $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{TPPMS})_3$ *Appl. Catal. A.* **2003**, *239*, 25-34

[62] P.J. Baricelli, E. Lujano, M. Rodriguez, A. Fuentes, R.A. Sánchez-Delgado: Synthesis and characterization of $\text{Ru}(\text{H})_2(\text{CO})(\text{TPPMS})_3$ and catalytic properties in the aqueous-biphasic hydroformylation of olefins *Appl. Catal. A.* **2004**, *263*, 187-191

[63] F. Joó, A. Bényei: Organometallic catalysis in aqueous solutions: the biphasic transfer hydrogenation of aldehydes catalyzed by water-soluble phosphine complexes of ruthenium, rhodium and iridium *J. Mol. Catal.* **1990**, *58*, 151-163

[64] D. Morton and D. J. Cole-Hamilton: Molecular hydrogen complexes in catalysis: highly efficient hydrogen production from alcoholic substrates catalysed by ruthenium complexes *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1154-1156

[65] G. Brieger, T. J. Nestrick: Catalytic transfer hydrogenation *Chem. Rev.* **1974**, *74*, 567-580

[66] F. Joó, L. Somsák, M. T. Beck: Peculiar kinetics of hydrogenations catalyzed by chlorotris-(sulphonated triphenylphosphine)rhodium(I) in aqueous solutions *J. Mol. Catal.* **1984**, *24*, 71-75

[67] G. Laurency, S. Jedner, E. Alessio, P. J. Dyson: In situ NMR characterisation of an intermediate in the catalytic hydrogenation of CO_2 and HCO_3^- in aqueous solution *Inorg. Chem. Comm.* **2007**, *10*, 558-562

Saját publikációk

A doktori értekezéshez kapcsolódó publikációk:

[1] G. Papp, J. Elek, L. Nádasi, G. Laurenczy, F. Joó: Dramatic pressure effects on the selectivity of the aqueous/organic biphasic hydrogenation of *trans*-cinnamaldehyde catalyzed by water-soluble Ru(II)-tertiary phosphane complexes *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 172-174 IF: 3.783

[2] J. Elek, L. Nádasi, G. Papp, G. Laurenczy, F. Joó: Homogeneous hydrogenation of carbon dioxide and bicarbonate in aqueous solution catalyzed by water-soluble ruthenium (II) phosphine complexes *App. Cat. A.* **2003**, 255, 59-67 IF: 2.825

[3] G. Papp, H. Horváth, Á. Kathó, F. Joó: Aqueous Organometallic Chemistry. Synthesis and Solution Equilibria of Trisodium Carbonylchlorotris[3-(diphenylphosphino-κP)benzenesulfonato]-hydridoruthenate(3-) ($[\text{RuH}(\text{Cl})(\text{CO})\{\text{m}-(\text{Ph}_2\text{P})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}\}_3]$) and Trisodium Aquacarbonyltris[3-(diphenylphosphino-κP)benzenesulfonato]-hydridoruthenate(2-) Tetrafluoroborate(1-) ($\text{RuH}(\text{CO})(\text{H}_2\text{O})-\{\text{m}-(\text{Ph}_2\text{P})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}\}_3$) $[\text{BF}_4]$ *Helv. Chim. Acta* **2005** 88, 566-573 IF: 1.650

[4] H. Horváth, G. Papp, Á. Kathó, F. Joó: Comparison of the catalytic properties of the easily interconvertible, water-soluble $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtppps})_3]$ and $[\text{RuH}(\text{H}_2\text{O})(\text{CO})(\text{mtppps})_3]^+$ in the hydrogenation of phenylacetylene and *trans*-cinnamaldehyde *J. Organometal. Chem.* közlésre előkészítve

A doktori értekezéshez nem kapcsolódó publikációk:

- [5] G. Papp, J. Kovács, A. Cs. Bényei, G. Laurenczy, L. Nádasdi, F. Joó: (para-Diphenylphosphino)benzenesulfonic acid and its ruthenium(II) complexes: an old water soluble phosphine ligand in a new perspective. *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 635-641 IF: 1.144
- [6] L. Kiss, G. Papp, F. Joó, S. Antus: Efficient synthesis of pterocarpanes by Heck-oxyarylation in ionic liquids *Heterocyclic Communications* **2001**, *7*, 417-420 IF : 0.352
- [7] I. Bak, G. Papp, T. Turoczi, L. Szendrei, M. Vecsernyes, F. Joó, A. Tosaki: The role of heme oxygenase related carbon monoxide in ischemic / reperfused hearts *Free Rad. Bio. Med.* **2002**, *33*, 639-648 IF: 5.533
- [8] I. Bak, L. Szendrei, T. Turoczi, G. Papp, F. Joó, D. K. Das, J. de Leiris, P. Der, B. Juhasz, E. Varga, I. Bacskay, J. Balla, P. Kovacs, A. Tosaki: Heme oxygenase-1 related carbon monoxide production and ventricular fibrillation in isolated ischemic/reperfused mouse myocardium *FASEB Journal* **2003**, *17(14)*, 2133-2135 IF: 7.172
- [9] H. H. Horváth, G. Papp, C. 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.* **2007**, *8*, 442-446 IF: 2.394
- [10] Á. Zsigmond, S. Undrala, F. Notheisz, G. Papp, F. Joó: New application of an anchored Ru(II)-N-heterocyclic carbene complex. *Catal. Lett.* **2007**, *115*, 163-168 IF: 1.883

Köszönetnyilvánítás

Hálás köszönettel tartozom Dr. Joó Ferenc tanszékvezető egyetemi tanárnak, aki lehetővé tette, hogy a Debreceni Egyetem Fizikai Kémia Tanszékén doktori munkát végezhessenek. Továbbá köszönettel tartozom a több mint egy évtizede tartó töretlen, kitartó támogatásáért, bátorításáért, szakmai tanácsaiért amivel eddigi pályafutásomat segítette.

Külön köszönet illeti Győrváriné Dr. Horváth Henrietta tudományos munkatársat illetve Szatmári Imre szakdolgozót akikkel a közös téma kapcsán sikeresen dolgoztam együtt. Szintén külön köszönet illeti Dr. Bányai István tanszékvezető egyetemi tanárt aki az NMR mérések során fölmerülő problémák megoldásában mindig készségesen segítségemre volt.

Köszönettel tartozom továbbá Dr. Laurency Gábornak aki a svájci rövididejű tanulmányutakon a témavezetőm volt illetve a külföldi utak alkalmával felmerülő egyéb problémák megoldásában is segített.

Köszönettel tarozom jelenlegi munkatársaimnak: Dr. Kathó Ágnesnek, Nagy Csilla Enikőnek, Dr. Horváthné Dr. Csajbók Évának, Dr. Bényei Attilának, Gombos Rékának, Udvardy Antalnak, Lengyelne Vass Évának, Román Istvánnának, és a Fizikai Kémia Tanszék valamennyi jelenlegi dolgozójának valamint volt munkatársaimnak Dr. Fekete Mariannak, Dr. Elek Jánosnak, Dr. Novákné Dr. Papp Évának, Dr. Nádásdi Leventének, Dr. Kovács Gábornak, Dr. Józai Istvánnak, Dr. Csabai Péternek, Dr. Kovács Józsefnek, hogy a munkvégzés során támogattak, bátorítottak valamint a kellemes hangulatot a kutatáshoz a laborban biztosították.

Végül pedig szeretném megköszönni családomnak feleségemnek, kislányaimnak, édesanyámnak, nagyszüleimnek, testvéremnek a folyamatos szeretetet, bátorítást, ösztönzést és az ideális munkavégzéshez szükséges háttér biztosítását.