

Egyetemi doktori (PhD) értekezés

**α,β -Telítetlen oxovegyületek szelektív
hidrogénezése vízoldható Ru- és Rh-foszfán
komplexekkel**

Szatmári Imre

Témavezető: Dr. Kathó Ágnes, tudományos főmunkatárs



DEBRECENI EGYETEM

Természettudományi és Informatikai Doktori Tanács

Kémia Doktori Iskola

Debrecen, 2018.

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

Nyilatkozom arról, hogy a tézisekben leírt eredmények nem képezik más PhD disszertáció részét.

Debrecen, 2018.

a jelölt aláírása

Tanúsítom, hogy Szatmári Imre doktorjelölt 2009 - 2015. között a fent megnevezett Doktori Iskola Reakciókinetika és katalízis programjának keretében irányításommal végezte munkáját. Az értekezésben foglalt eredményekhez a jelölt önálló alkotó tevékenységével meghatározóan hozzájárult. Nyilatkozom továbbá arról, hogy a tézisekben leírt eredmények nem képezik más PhD disszertáció részét.

Az értekezés elfogadását javasolom.

Debrecen, 2018.

a témavezető aláírása

α,β -Telítetlen oxovegyületek szelektív hidrogénezése vízoldható Ru- és Rh-foszfán komplexekkel

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

Írta: Szatmári Imre okleveles vegyész

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

Témavezető: Dr. Kathó Ágnes, tudományos főmunkatárs

A doktori szigorlati bizottság:

elnök: Dr. Bazsa György, professzor emeritus
tagok: Dr. Zsigmond Ágnes, egyetemi docens
Dr. Tóth Imre, professzor emeritus

A doktori szigorlat időpontja: 2016. december 7.

Az értekezés bírálói:

Dr.
Dr.
Dr.

A bírálóbizottság:

elnök: Dr.
tagok: Dr.
Dr.
Dr.
Dr.

Az értekezés védésének időpontja: 20.....

Köszönetnyilvánítás

Köszönöm témavezetőmnek, Dr. Kathó Ágnes tudományos főmunkatársnak a munkámhoz nyújtott segítségét, hasznos tanácsait, és kitartó támogatását, melyek végigkísértek szakdolgozói és doktori munkám során. Köszönöm mindenre kiterjedő támogatását, az átadott szaktudást és tapasztalatokat, továbbá a dolgozatom összeállításában nyújtott segítségét.

Ezúton szeretnék köszönetet mondani Dr. Joó Ferenc volt tanszékvezető egyetemi tanárnak, akadémikusnak, aki lehetővé tette, hogy a Debreceni Egyetem Fizikai Kémiai Tanszékén doktori munkát végezhessenek. Továbbá köszönettel tartozom a szakdolgozói és a doktori munkám során nyújtott hasznos tanácsaiért és támogatásáért.

Külön megköszönöm Dr. Udvardy Antal egyetemi adjunktusnak a baráti légkört, hasznos tanácsait, az egyetemi és a doktoranduszi évek során nyújtott, mindenre kiterjedő folyamatos segítségét, valamint a dolgozat megírásához adott hasznos tanácsait.

Külön köszönet illeti Dr. Papp Gábor egyetemi docenst, akivel sikeresen dolgoztam együtt a közös téma kapcsán, továbbá köszönettel tartozom hasznos tanácsaiért, valamint az NMR-vizsgálatok során nyújtott segítségéért.

Köszönet illeti Dr. Bényei Attila és Dr. Póta György egyetemi docenseket, akik sok hasznos tanáccsal láttak el a szakdolgozói és a doktori munkám során.

Köszönöm Dr. Antal Károly tudományos munkatársnak, laboratóriumvezetőnek és Dr. Zsembeli József tudományos tanácsadónak, intézetigazgatónak a dolgozatom megírásához nyújtott támogatását.

Köszönettel tartozom Győrváriné Dr. Horváth Henriettának, Dr. Purgel Mihálynak, Dr. Czégény Csilla Enikőnek, Bolyog-Nagy Evelinnek, Dr.

Voronova Krisztinának, Torma Krisztiánnak és valamennyi volt munkatársamnak a Fizikai Kémiai Tanszéken, hogy a munkám során mindvégig támogattak.

Ezúton köszönöm Tüdősné Budai Júliának, Kovács Endre Györgynek, Popovics Sándornak, Saliga Nikolettnek, Szabó Ezsébetnek és valamennyi munkatársamnak a Debreceni Egyetem AKIT Karcagi Kutatóintézetében, hogy támogattak a dolgozatom megírásában.

Végül, de nem utolsósorban köszönettel tartozom családomnak, amiért mindvégig támogattak és kitartottak mellettem.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés és célkitűzés	1
2. Irodalmi előzmények	3
2.1. Az oldószer szerepe a katalitikus reakciókban	3
2.2. Rh- és Ru-trifenilfoszfán komplexek és katalitikus tulajdonságaik ..	5
2.3. A $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ és $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ komplexek vízzeloldható változatai és katalitikus tulajdonságaik.....	7
2.3.1. A monoszulfonált trifenilfoszfán (<i>mtppps</i>) tulajdonságai	7
2.3.2. A <i>mtppps</i> Ru- és Rh-komplexei és azok katalitikus tulajdonságaik.....	8
2.4. A $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ reakciója H_2 -nel	9
2.5. Fahéjaldehid hidrogénezési reakciói $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ jelenlétében.....	11
2.6. Aldehidek hidrogénezési reakciói vizes-szerves kétfázisú rendszerben $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ katalizátorral, $p > 1$ bar nyomáson	13
2.7. Hidrogén-átviteli reakciók.....	14
2.7.1. Hidrogén-átviteli reakciók <i>iPrOH</i> -ról bázis jelenlétében	15
2.7.2. Hidrogén-átviteli reakciók <i>HCOONa</i> -ról	17
2.8. Szén-dioxid és NaHCO_3 vizes közegben lejátszódó redukciója $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2] + n$ <i>mtppps</i> katalizátorral	20
2.9. H_2 -fejlesztés <i>HCOONa</i> vizes közegű katalitikus bontásával $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2] + n$ <i>mtppps</i> katalizátor jelenlétében	22
3. Kísérleti anyagok és módszerek	23
3.1. Felhasznált anyagok és vegyszerek	23
3.2. Katalitikus kísérletek	24
3.2.1. A hidrogén-átviteli reakciók kivitelezése	24
3.2.2. A hidrogénezési reakciók kivitelezése.....	24

3.3.	A mérésekhez felhasznált készülékek és alkalmazott módszerek ...	25
3.3.1.	A katalitikus reakciók termékeinek meghatározása.....	25
3.3.2.	NMR-mérések.....	26
3.3.2.1.	<i>A képződő hidrido-komplexek szerkezetének meghatározása</i> <i>¹H-, ¹³C- és ³¹P-NMR mérésekkel.....</i>	26
3.3.2.2.	<i>A foszfóniumsó kimutatása ³¹P-NMR mérésekkel.....</i>	27
4.	Eredmények és értékelésük	28
4.1.	Aldehidek HCOONa-ról történő hidrogén-átviteli reakciói [$\{\text{RuCl}_2(\text{mtpms})_2\}_2$] katalizátorral.....	28
4.1.1.	Fahéjaldehid szelektív redukciója víz/ <i>i</i> PrOH elegyben	28
4.1.2.	Az oldószerelegy összetételének hatása.....	30
4.1.3.	Az <i>i</i> PrOH szerepe: csak segédoldószer, vagy hidrogéndonor is?	32
4.1.4.	A HCOONa hatása a fahéjalkohol képződésére	32
4.1.5.	HCOOH, mint lehetséges hidrogénforrás	35
4.1.6.	A fahéjaldehid és a katalizátor arányának hatása a redukció sebességére	36
4.1.7.	A foszfán és a katalizátor arányának hatása a redukció sebességére	37
4.1.8.	A hőmérséklet hatása a fahéjalkohol képződésére.....	38
4.1.9.	Különböző aldehidek vizsgálata	40
4.1.10.	A katalitikusan aktív komplex vizsgálata multinukleáris NMR-módszerekkel	43
4.1.11.	Feltételezett reakciómechanizmus.....	44
4.2.	Aldehidek HCOONa-ról történő hidrogén-átviteli reakciói [$\text{RhCl}(\text{mtpms})_3$] katalizátorral	46
4.2.1.	Segédoldószer hatása a fahéjaldehid redukációjában	46
4.2.2.	Az oldószerelegy összetételének hatása a reakciósebességre	48
4.2.3.	A HCOONa hatása a 3-fenilpropanal képződésére	50

4.2.4. A szubsztrátum és a katalizátor arányának a reakciósebességre gyakorolt hatása.....	51
4.2.5. A foszfán és a katalizátor arányának hatása a telítési reakció sebességére	52
4.2.6. A 3-fenilpropanal képződésének függése a hőmérséklettől.....	53
4.2.7. A katalitikusan aktív komplex vizsgálata multinukleáris NMR-módszerekkel.....	54
4.2.8. Feltételezett reakciómechanizmus	56
4.2.9. Citrál hidrogénezése.....	59
4.2.10. Telített aldehidek redukciója	60
4.3. Fahéjaldehid redukciója HCO_3^- jelenlétében	63
4.3.1. A HCO_3^- hatása a fahéjaldehid redukció	63
4.3.2. Kísérletek $p(\text{H}_2) > 1$ nyomáson.....	65
4.3.3. A <i>mtp</i> mennyiségének hatása	67
4.3.4. A hőmérséklet hatása	68
4.3.5. A katalitikusan aktív komplex vizsgálata multinukleáris NMR-módszerekkel és a feltételezett reakciómechanizmus	70
5. Összefoglalás	75
6. Summary	80
7. Irodalomjegyzék.....	85
8. Publikációs lista	96

A dolgozatban előforduló rövidítések és triviális elnevezések magyarázata

fahéjaldehid	(2E)-3-fenilprop-2-én-1-on
fahéjalkohol	(2E)-3-fenilprop-2-én-1-ol
celloszolv	2-etoxietanol
citrál	3,7-dimetil-okt-2,6-dién-1-al
<i>i</i>PrOH	propán-2-ol
PPh₃	trifenilfoszfán
<i>m</i>tp_{pms}; P	3-difenilfoszfinobenzolszulfonsav Na-sója
<i>m</i>tp_{pts}	3,3',3''-foszfinotriilbenzolszulfonsav Na-sója
[P]	3-difenilfoszfinobenzolszulfonsav Na-só koncentrációja
[K]	a katalizátor koncentrációja
[Sz]	szubsztrátum koncentrációja
NMR	mágneses magrezonancia spektroszkópia (Nuclear Magnetic Resonance)
TOF	óránkénti katalitikus ciklusszám (h^{-1}) (Turnover Frequency)

1. Bevezetés és célkitűzés

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

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

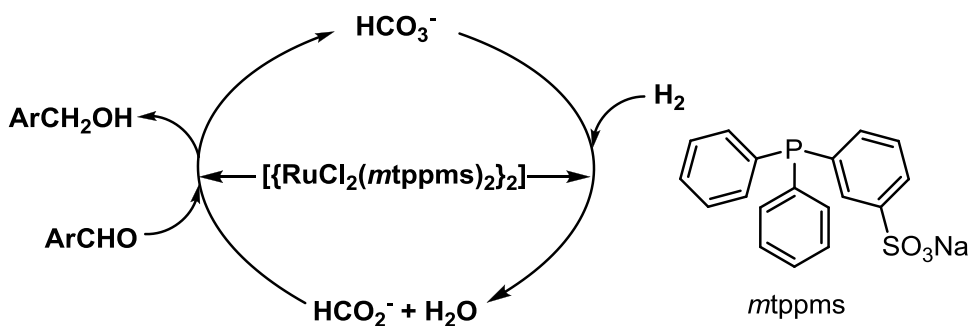
Bizonyították, hogy ezek a komplexek nem csak a fahéjaldehid kétfázisú hidrogénezését, de annak a HCOONa -ról való hidrogén-átviteli reakcióját is katalizálják. A katalizátort, a $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtpms})_2\}_2]$ -t a HCOONa vizes oldatában, míg a szubsztrátumot klórbenzolban oldották. Intenzív keverés mellett szelektíven fahéjalkohol képződött, melyet könnyen el lehetett választani a hidrogénforrást és a katalizátort tartalmazó vizes oldattól. Amennyiben a Ru(II) -komplexet a $[\text{RhCl}(\text{mtpms})_3]$ vízoldható komplexszel helyettesítették, a fahéjaldehid $\text{C}=\text{C}$ kötéseinek szelektív redukciója játszódik

le. A szelektivitásban mutatkozó különbség miatt *célul tűztem ki a Rh(I)-komplex által katalizált reakciók részletesebb, más aldehidekre is kiterjedő vizsgálatát.*

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

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

A hidrido-komplexek kialakulásával párhuzamosan HCO_3^- megy az oldatba. Ismert, hogy ennek az ionnak formiáttá való hidrogénezését ugyancsak katalizálja a $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$. Felmerült a lehetőség, hogy az aldehid redukcióhoz szükséges HCOO^- -t katalitikus mennyiségű HCO_3^- hidrogénezésével állítjuk elő (1.1. ábra).



1.1. ábra: Aldehidek szelektív redukciója katalitikus mennyiségű HCO_3^- jelenlétében

E feltételezett ciklus igazolásának érdekében *különböző H_2 -nyomásokon vizsgáltam a fahéjaldehid átalakulását HCO_3^- jelen- és távollétében.*

2. Irodalmi előzmények

2.1. Az oldószer szerepe a katalitikus reakciókban

A molekulárisan diszpergált katalizátorok összetételének és szerkezetének megváltoztatásával befolyásolható az általuk katalizált reakciók hatékonysága és szelektivitása. A számos alkalmazás közül elég csak kiemelni a különböző prokirális szubsztrátumok aszimmetrikus hidrogénezését [1], vagy a sztereokontrollált olefin-metatézis reakciókat [2]. A platinafémek komplexei között jelentős számban találhatóak olyan katalitikusan aktív vegyületek, amelyek értékes ligandumokat is tartalmaznak, ezért ismételt felhasználásuk előfeltétele a gazdaságos alkalmazásuknak. Ez viszonylag könnyen elérhető a bevezetésben is említett kétfázisú folyadékrendszerek alkalmazásával [1, 3-4]. A víz az egyik leginkább alkalmas oldószer ilyen célokra [5-10], mivel a gyakorlatban alkalmazott szerves oldószerek jelentős részével nem elegyedik. Továbbá a víz megfelelő választás vízzoldható szubsztrátumok reakciói során, vagy olyan reakciókban, ahol a víz, mint reakciópartner is szerepel (pl. alkinek és nitrilek hidratálási reakciói) [11-17].

Összehasonlítva a széles körben alkalmazott szerves oldószerekkel, a víz nem pusztán egy alternatív oldószer, hanem sajátos tulajdonságokkal és hatásokkal rendelkezik. Vizes-szerves kétfázisú rendszerek esetében erősen hidrofil katalizátorok alkalmazása szükséges, hogy a katalizátor kizárólag csak a vizes fázisban oldódjon. Nagy számban léteznek hidrofil sajátosságú ligandumok, amelyek alkalmasak vízzoldható átmenetifém-komplex katalizátorok előállítására [5-10]. A terciér foszfánok közül leggyakrabban a mono- és triszulfonált trifenilfoszfánokat (*mtppps* [18], és *mtppts* [19]),

valamint az 1,3,5-triaza-7-foszfadamantánt (PTA = 1,3,5-triaza-7-foszfatriciklo[3.3.1.1]dekán) alkalmazzák [20]. Tipikus vízoldható katalizátorok a $[\text{RhCl}(\text{mtpms})_3]$ és $\{[\text{RuCl}_2(\text{mtpms})_2]_2\}$ [10], vagy a vízoldható tioligandumokkal (például (L)-ciszteín, (s)-kaptopril) in situ előállított Rh(I)-katalizátorok [21-22]. Napjainkban a vízoldható N-heterociklusos N-karbén ligandumok és komplexeik is egyre nagyobb figyelmet kapnak [11-12, 23-27].

A vizes-szerves rendszerekben figyelembe kell venni a víznek a reakciók sebességére és szelektivitására gyakorolt specifikus hatásait is. Például a fumársav $[\text{RhCl}(\text{mtpms})_3]$ (a **2.2. fejezetben** részletesebben tárgyalt Wilkinson-katalizátor vízoldható analogonja) által katalizált hidrogénezési reakciója sokkal gyorsabban megy végbe tiszta vizes oldatban, mint víz-diglim rendszerekben, vagy tiszta diglimben [28]. Ezzel szemben, a maleinsav hidrogénezése tiszta diglimben a leggyorsabb, és a reakció sebessége csökken víz hatására [29]. Másik érdekes példa a 2,6-hexadiénsav (szorbinsav) hidrogénezése. A kálium-szorbát vizes közegű $[\text{RhCl}(\text{mtpms})_3]$ által katalizált hidrogénezésének reakciósebessége és szelektivitása hasonló, mint amelyet a szorbinsav $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ katalizátorral, etil-acetát oldószerben kivitelezett hidrogénezési reakciójában mértek. Víz/etil-acetát kétfázisú rendszerben a szorbinsav $[\text{RhCl}(\text{mtpms})_3]$ által katalizált hidrogénezési reakciója gyorsabban és nagyobb szelektivitás mellett játszódott le, mint a homogén oldatokban [30].

A vízzel elegyedő szerves oldószerek is hatással lehetnek a fémorganikus komplexek által katalizált, vizes közegű reakciók kinetikájára. Növelhetik a gáz halmazállapotú reaktánsok (pl. H_2 , CO) és vízben gyengén oldódó, vagy oldhatatlan szubsztrátumok (pl. alkének, alkinok) oldhatóságát. Számos szerves szubsztrátum vízoldhatósága olyan alacsony, hogy vizes-szerves kétfázisú rendszerben rendkívül lassan játszódnak le a kívánt

reakcióik. Segédoldószerrel hozzáadására gyakran képződnek homogén reakcióelegyek, amelyek bár gyorsabbak, de a termék(ek) izolálása és a katalizátor visszanyerése ezekben az esetekben már nem megoldható a fázisok szétválasztásával. A reakció végén, az oldószerkelet összetételének megváltoztatásával fázisszétválás idézhető elő valamelyik komponens arányának növelésével, vagy egy harmadik komponens hozzáadásával. Habár első ránézésre nem tűnik gazdaságos eljárásnak, megfelelő megoldások alkalmazásával az indukált fázisszeparáció akár még ipari folyamatokban is szerepet kaphat, mint például a hosszú szénláncú alkének hidroformilezési reakcióiban [31].

Néhány széleskörűen használt szerves oldószer, mint például az *i*PrOH, hidrogénforrásként szerepelhet hidrogén-átviteli reakciókban [32-34], továbbá hatással lehetnek a katalitikusan aktív fémkomplex-intermedierek, mint például a fém-hidridek képződésére.

2.2. Rh- és Ru-trifenilfoszfán komplexek és katalitikus tulajdonságaik

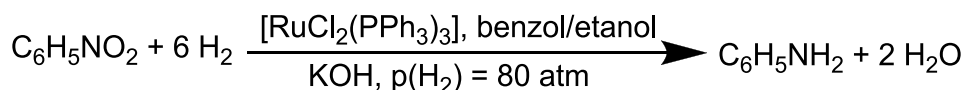
A $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ -t 1965-ben Wilkinson és munkatársai állították elő először [35], $\text{RhCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ és hatszoros feleslegben alkalmazott trifenilfoszfán inert atmoszféra alatt, etanolban végrehajtott forralásával.

A Wilkinson-komplex néven közismert vegyület az olefinok hidrogénezését már szobahőmérsékleten és légköri nyomáson is gyorsan és szelektív módon katalizálja. Hátrányai (pl. a folyamatban aktív szerepet játszó hidridek oxigénérzékenysége, a katalizátor termék mellőli eltávolításának nehézsége) ellenére is széles körben alkalmazzák. Többek között a gyógyszeriparban [36], mert jelenlétében kiváló regioszelektivitás érhető el olyan szerves vegyületek szintézise esetében is, amelyek egyébként csak több lépésben, vagy egyáltalán nem lennének előállíthatóak.

A Wilkinson-komplex, hasonlóan az átmenetifém-foszfán katalizátorok többségéhez, sokkal hatékonyabban redukálja a C=C kettős kötések, mint a C=X csoportokat. (X = O, N) [37]. A terminális, cisz-, valamint a kevésbé szubsztituált olefinek telítése gyorsabban játszódik le, mint az internális, a transz-, vagy a több szubsztituenst tartalmazóké [37].

A Wilkinson-komplexszel analóg $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ -t szintén Wilkinson és munkatársai állították elő 1965-ben [38]. Előállításánál $\text{RuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ -ot reagáltattak hatszoros feleslegben alkalmazott trifenilfoszfánnal inert körülmények között, metanolban végrehajtott forralással.

A Wilkinson-katalizátorral ellentétben, a többszörös szén-szén kötések mellett más funkciós csoportoknak is hatékony hidrogénező katalizátora. Fontos az inert körülmények biztosítása, a katalizátor oxigénérzékenysége miatt. Például a nitro-csoportot tartalmazó vegyületeket a megfelelő aminokká redukálja (2.2.1. ábra) [39-41]:



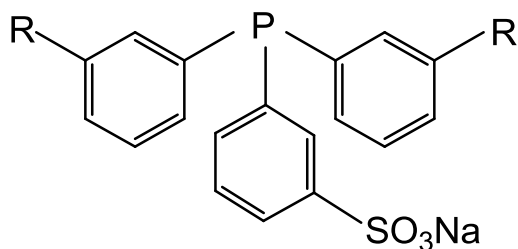
2.2.1. ábra: Nitrobenzol redukciója $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ katalizátor jelenlétében

Az aldehideket már $p(\text{H}_2) = 10\text{-}30 \text{ atm}$ nyomáson a megfelelő alkoholokká redukálja [39, 42-43], ketonok esetében azonban erélyesebb körülmények alkalmazása szükséges [39, 44-45].

2.3. A $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ és $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ komplexek vízoldható változatai és katalitikus tulajdonságaik

2.3.1. A monoszulfonált trifenilfoszfán (*mtppms*) tulajdonságai

A $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, illetve a Wilkinson-komplex [35] különböző szubsztrátumok, többek között aldehidek gyors és szelektív hidrogénező katalizátorának bizonyultak, de a termékek elválasztása a katalizátortól jelentős akadályokba ütközik. Kézenfekvő megoldásnak bizonyult a komplexek vízoldhatóvá tétele, amelyet a ligandum módosításával értek el [46]. Az első vízoldható tercier foszfán, a meta-helyzetben monoszulfonált trifenilfoszfánt (*mtppms*) Ahrland és munkatársai állították elő 1958-ban, a vízben oldhatatlan trifenilfoszfán szulfonálásával (2.3.1.1. ábra) [47].



mtppms: R = H

mtppts: R = SO₃Na

2.3.1.1. ábra: Vízoldható foszfán ligandumok

Bjerrum és munkatársai a *mtppms* különböző fémekkel alkotott komplexeinek egyensúlyi viszonyait vizsgálták [48]. Bebizonyították, hogy a *mtppms* komplexei stabilisak, a szulfonáto-csoport pedig általában nem vesz

részt a koordinációban. Egyúttal rámutattak, hogy a megfelelő, trifenilfoszfánt tartalmazó analóg komplexekkel nagyon sok hasonlóság mutatható ki.

2.3.2. A *mtppps* Ru- és Rh-komplexei és azok katalitikus tulajdonságaik

A vízdoldható szulfonált foszfánok számos átmenetifémekkel képezhetnek komplexeket [49-50]. A *mtppps* mind a Ru(II)-, mind a Rh(I)-ionokkal is stabil komplexet képez. A $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$, illetve $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ képzése a $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ és a $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ előállításához hasonló módon végezhető el, a $\text{RuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, illetve a $\text{RhCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ feleslegben alkalmazott *mtppps* jelenlétében, etanolban végzett refluxáltatásával (2.3.2.1. és 2.3.2.2. egyenletek) [18].



2.3.2.1. egyenlet



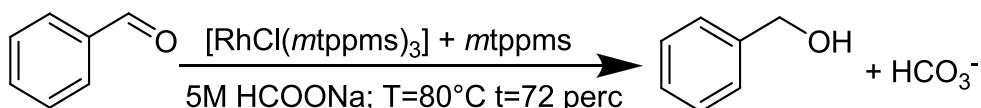
2.3.2.2. egyenlet

A $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ sárgásbarna, a $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ pedig narancssárga színű, levegőn stabil, szilárd anyagok. Metanol kivételével szerves oldószerekben nem, vízben viszont jól oldódnak. Alkalmazásuk során azonban teljesen inert körülményeket kell biztosítani, mivel oldott állapotban, levegő jelenlétében nagyon könnyen oxidálódnak. A $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$, a $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ -től eltérően, dimer formában stabilizálódik [51], ezzel szemben a $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ monomer formában képződik.

Beck és Joó a $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ komplexet vízdíható szubsztrátumok hidrogénezési reakcióiban alkalmazták. Megállapították, hogy már enyhe körülmények között is kiválóan alkalmas telítetlen karbonsavak (krotonsav, maleinsav, fumársav, stb.) szelektív hidrogénezésére [52].

Megállapították azt is, hogy $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ katalizátor alkalmazása esetén a telítetlen karbonsavak hidrogénezése során csak a megfelelő telített karbonsavak képződnek [28].

A $[\text{RhClP}_3]$ típusú komplexek a telítetlen aldehidek szelektív C=C hidrogénező katalizátorának bizonyultak [53-56], azonban alkalmazhatóak aldehidek redukálására is. Bényei Attila és Joó Ferenc kétfázisú rendszerben benzaldehidet redukáltak HCOONa vizes oldatában, $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ és *mtppps* jelenlétében, a szubsztrátumot klórbenzolban oldva és a reakcióelegyet intenzíven kevertetve (2.3.2.1. ábra). $T = 80^\circ\text{C}$ -on 72 perc elteltével 22 %-os konverziót tapasztaltak [57].

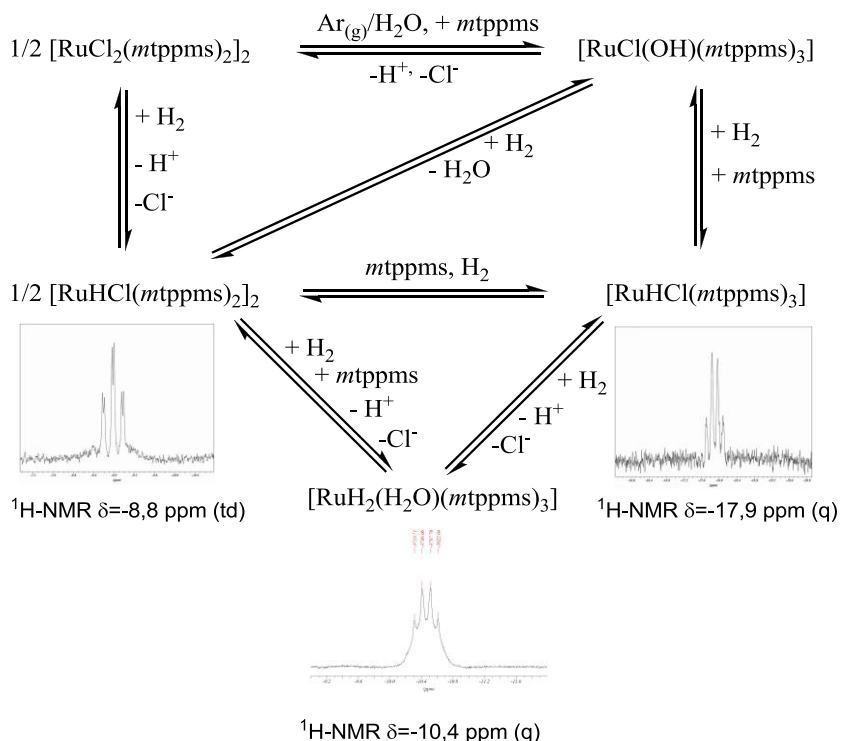


2.3.2.1. ábra: Benzaldehid HCOONa-ról végbemenő redukciója $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ jelenlétében

2.4. A $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ reakciója H_2 -nel

A $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ vizes közegben a megfelelő hidroxó-komplexek képződése közben hidrolizál. Az oldaton H_2 -gázt átbuborékolatva, a komplex heterolitikusan hasítja a molekuláris hidrogént. A folyamatban képződő H^+ mellett, az alkalmazott vizes oldat pH-jának függvényében, a

megfelelő összetételű fém-hidrid-komplexek képződnek (**2.4.1. ábra**) [58]. A képződő H^+ miatt viszonylag egyszerűen, pH-metriás vizsgálattal is jól követhető a megfelelő fém-hidridek képződése. A vizes oldatok pH-ja mellett, az alkalmazott foszfán-felesleg is jelentős hatással van a kialakuló hidridek összetételére.



2.4.1. ábra: Ru(II) – *mtppps* komplexek kialakulása vizes közegben, atmoszférikus H_2 -nyomáson.

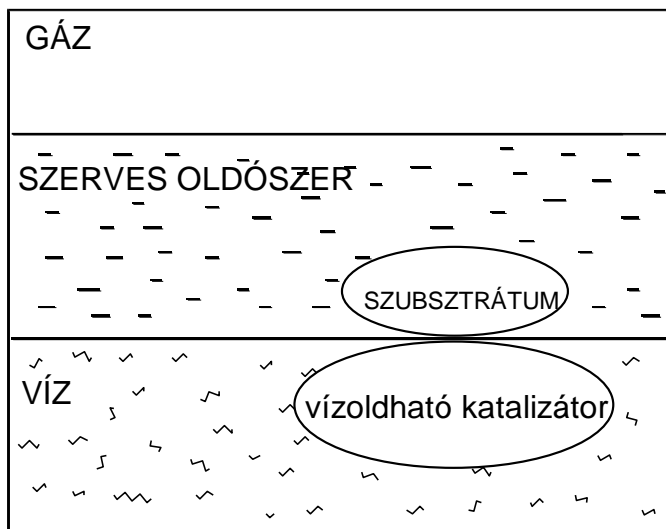
Joó és munkatársai ezen fém-hidridek összetételének vizsgálatára 1H - és ^{31}P -NMR méréseket is végeztek [58]. Összefoglalva a **2.4.1. ábrán** látható, hogy savas közegben, atmoszférikus H_2 -nyomás alkalmazása mellett egyaránt képződik a $[RuHCl(mtppps)_3]$ monomer és dimer formája is, amelyek egyensúlyban vannak egymással. A pH növelésével egy újabb H_2 -

molekula aktiválódása játszódik le, amelyet irodalmi analógiák alapján a *cis*-[RuH₂(mtppps)₄] dihidrido-komplekként azonosították.

Azonban a bázikus körülmények között képződő, 4 koordinált foszfánt tartalmazó dihidrido-komplex létezését számos kísérleti eredmény és elméleti számítás is megkérdőjelezte. Elméleti számítások a hasonló körülmények között képződő, katalitikusan aktív hidrid szerkezetére a három koordinált foszfánt valószínűsítik [59-60], melyet később kísérletesen is igazoltak [61].

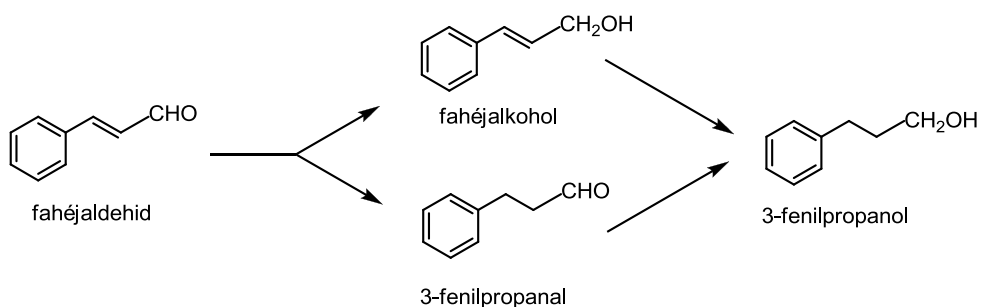
2.5. Fahéjaldehid hidrogénezési reakciói [RuCl₂(mtppps)₂]₂ jelenlétében

Joó és munkatársai a fahéjaldehid kétfázisú szelektív hidrogénezési reakcióját vizsgálták [RuCl₂(mtppps)₂]₂ komplex katalizátort alkalmazva [58]. A szubsztrátumot klórbenzolban oldották, és a katalizátort tartalmazó vizes oldattal intenzíven keverték a két nem elegyedő fázist (2.5.1. ábra).



2.5.1. ábra: A kétfázisú katalízis általános sémája

A keverés megszüntetése után a termék a szerves oldatból nyerhető ki. Mivel a szubsztrátum egyaránt tartalmaz C=C és C=O kötést is, a reakció során többféle termék képződhet (**2.5.2. ábra**).



2.5.2. ábra: Fahéjaldehid szelektív hidrogénezése

1 bar H_2 -nyomáson, savas oldatokban a C=C kötés telítését tapasztalták, ezzel szemben lúgos oldatokban kizárólag a C=O kötés redukciója játszódott

le. Ezt azzal magyarázták, hogy amíg a savas közegben képződő monohidrido-komplex a C=C kötés, addig a lúgos közegben kialakuló dihidrido-komplex a C=O kötés redukcióját katalizálja. A teljesen telített 3-fenilpropán-1-ol képződését egyik esetben sem tapasztalták.

A fahéjaldehid kétfázisú katalitikus hidrogénezése az elméleti kémikusok érdeklődését is felkeltette. DFT (elektronsűrűség eloszlás elmélet) számítások [59-60] alapján javaslatot tettek mind a bázikus közegben lejátszódó C=O redukciós folyamat, mind pedig a savas közegben lejátszódó C=C telítési reakció mechanizmusára. A számítások alapján a víz nem csak oldószerként játszik szerepet, hanem közvetlenül is részt vesz a folyamat több részlépésében is, akár a központi fémionhoz koordinálódó ligandumként, vagy akár a protonálási/deprotonálási folyamatokban.

2.6. Aldehidek hidrogénezési reakciói vizes-szerves kétfázisú rendszerben $\{[RuCl_2(mtppts)_2]_2\}$ katalizátorral, $p > 1$ bar nyomáson

Grosselin és munkatársai [53], illetve Hernandez és Kalck [62] azt találták, hogy nagy nyomáson ($p \geq 20$ bar) a krotonaldehid és a fahéjaldehid hidrogénezési reakciója során 96%-nál magasabb szelektivitás mellett képződött a krotilalkohol, illetve a fahéjalkohol nem pufferelt, vizes-szerves kétfázisú rendszerekben. A katalizátort „in situ” állították elő $RuCl_3 \cdot 3 H_2O$ és *mtppts* vizes közegű reakciójában. A Ru(II)-*mtppts* komplexek analóg módon hidrolizálnak a **2.4.1. ábrán** bemutatottal, így a nem pufferelt oldatai mindig savas kémhatásúak, a savasság mértéke pedig függ a fémion koncentrációjától. A C=O kötés savas közegben lejátszódott redukciójának magyarázatához Joó és munkatársai azt feltételezték, hogy a fahéjaldehid redukciójának szelektivitására a közeg pH-ja mellett a H_2 -gáz nyomása is hatással lehet [63]. Tapasztalataik szerint savas közegben a H_2 -gáz

nyomásának a növelésével, csökkent a szelektivitás mértéke a C=C kötés redukciójára nézve, a nyomás további növelésével pedig a C=O kötés redukciója lépett előtérbe. Ezt azzal magyarázták, hogy a savas közegben, 1 bar nyomáson képződő monohidrido-komplex helyett >5 bar H₂-nyomáson *transz*-[RuH₂(mtpms)₄] képződik. E részecske ¹H-NMR spektruma (δ = -7,7 ppm, pentett, J_{P-H} = 8,6 Hz; ¹H{³¹P} δ = -7,7 ppm, szinglett; ³¹P{¹H} = 58,5 ppm, szinglett) eltér a lúgos közegben létező [RuH₂(H₂O)(mtpms)₃] komplexétől (2.4.1. ábra).

2.7. Hidrogén-átviteli reakciók

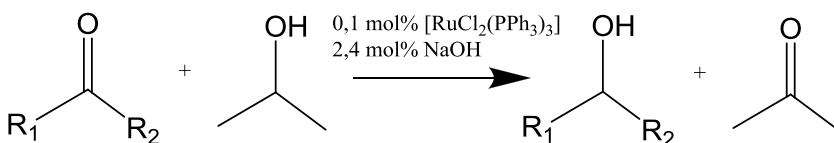
A H₂-gáz H-forrásként történő alkalmazása több szempontból is hátrányos. Többek között éghető, fokozottan robbanásveszélyes, nehezen kezelhető, vízben rosszul oldódik.

Az említett hátrányok egy része elkerülhető alternatív hidrogénforrások alkalmazásával. Alternatív hidrogénforrásnak tekinthető minden olyan vegyület, amely képes hidrogén átadására, miközben saját maga oxidálódik. A legjelentősebb hidrogénforrások között említhetőek a HCOOH és sói, valamint az *i*PrOH (bázis jelenlétében).

2.7.1. Hidrogén-átviteli reakciók *i*PrOH-ról bázis jelenlétében

Jól ismert, hogy a Ru(II)-foszfán komplexek képesek a különböző alkoholok dehidrogénezésére, egyúttal a hidrid-ionok ketonokra, illetve α - β -telítetlen ketonokra történő átvitelére. Ezek a folyamatok csak 150-200°C-on mentek végbe. Cole-Hamilton és munkatársai azonban rámutattak arra, hogy bázis jelenlétében sokkal kisebb hőmérsékleten is gyorsan lejátszódnak a reakciók [34]. Kimutatták, hogy a bázisnak az erősen nukleofil karakterű alkoxidion képzésében van szerepe, amely gyorsan reakcióba lép a Ru(II)-komplexszel, majd ezt követően dehidrogéneződik.

Ezen megfigyelések alapján Bäckvall és Chowdhury különböző ketonok redukcióján keresztül vizsgálta a bázisok hatását, katalizátorként $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ -t, hidrogénforrásként pedig *i*PrOH-t használva [32]. A reakciókat az *i*PrOH refluxhőmérsékletén végezték (2.7.1.1. ábra).



2.7.1.1. ábra: Különböző ketonok redukciója *i*PrOH-ról történő hidrogénátviteli reakcióban

A módszer több előnnyel is rendelkezik a H₂-gáz, mint hidrogénforrás alkalmazásával szemben. Nem kell a nehezen kezelhető, ugyanakkor gyúlékony és robbanékony H₂ a reakció lejátszódásához, továbbá a vízben rosszul oldódó H₂-nel szemben az *i*PrOH korlátlanul elegyedik vízzel. Ugyanakkor kimutatták, hogy a reakció lejátszódásához már katalitikus mennyiségű bázis alkalmazása is elegendő. Ez további jelentős előrelépést jelentett a klasszikus Meerwein-Ponndorf-Verley redukcióhoz képest, ahol az

Al-izopropoxidot sztöchiometrikus mennyiségben kellett alkalmazni. Sasson és Blum telítetlen ketonok átalakításához hidrogénforrásként primer alkoholokat használt $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ katalizátor jelenlétében, amely termékként a megfelelő telített ketonokat eredményezte [64]. Maitlis és Smith pedig metanolt használt hidrogénforrásként ketonok hidrogén-átviteli reakcióiban, Ru- és Rh-katalizátorokat alkalmazva [65].

Nait-Ajjou és Pinet az aldehidek redukcióját vizsgálták Na_2CO_3 , mint bázis jelenlétében, hidrogénforrásként *i*PrOH-t, katalizátorként pedig $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ -t (COD = ciklooktadién) és *mtppts*-t alkalmazva [33]. Méréseik (2.7.1.1. táblázat) során összehasonlították a különböző hidrogénforrásokat tartalmazó rendszereket.

2.7.1.1. táblázat: A különböző hidrogénforrásokat tartalmazó $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2/\text{mtppts}$ rendszerek összehasonlítása

Katalitikus rendszer	Hidrogénforrás	Konverzió (%)
$[\text{RhCl}(\text{COD})]_2/\text{mtppts}$	<i>i</i> PrOH/ Na_2CO_3	98
$[\text{RhCl}(\text{COD})]_2/\text{mtppts}$	H_2	100
$[\text{RhCl}(\text{COD})]_2/\text{mtppts}$	HCOONa	90

5,0 ml benzaldehyd; 0,01 mmol $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$; 0,3 mmol *mtppts*;

$V_{\text{víz}} = 10$ ml; $T = 80^\circ\text{C}$; $t = 2$ óra;

1. reakció: $V_{\text{iPrOH}} = 3$ ml; 1,0 mmol Na_2CO_3 ;

2. reakció: $p(\text{H}_2) = 14$ atm;

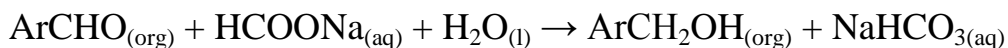
3. reakció: 0,026 mmol HCOONa

Kimutatták, hogy mind az *i*PrOH/bázis, mind pedig a HCOONa-t tartalmazó rendszert alkalmazva a benzaldehid redukciója hasonló mértékben játszódik le, mint amit 14 bar H₂-nyomáson tapasztaltak.

Noyori [66], Bäckvall [67], Xiao [68] és munkatársaik szekunder alkoholok gyors és szelektív szintézisét valósították meg erős bázisok jelenlétében *i*PrOH-ról végbemenő hidrogén-átviteli reakciókban Ru(II)-katalizátorok alkalmazásával.

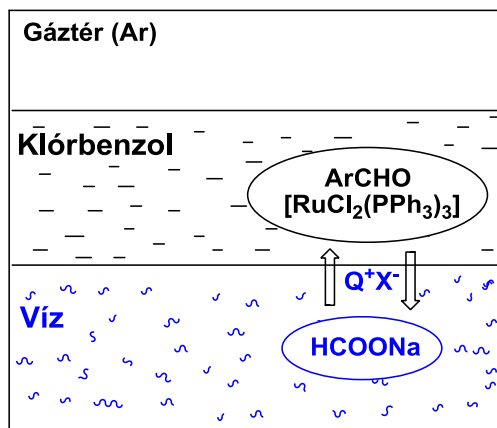
2.7.2. Hidrogén-átviteli reakciók HCOONa-ról

Blum és munkatársai kimutatták, hogy az aromás aldehidek egyszerűen redukálhatók a megfelelő benzil-alkoholokká vizes-szerves kétfázisú rendszerben, fázisátvivőként kvaterner ammónium-sókat, redukálószerként HCOONa vizes oldatát, katalizátorként pedig a szerves fázisban oldott [RuCl₂(PPh₃)₃] komplexet használva [69] (2.5.2.1. egyenlet).

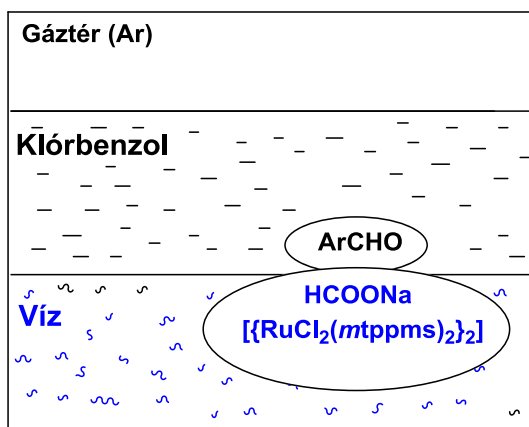


2.5.2.1. egyenlet

Szubsztrátumként 4-metilbenzaldehydet használva részletes kinetikai vizsgálatokat is folytattak [70] (2.5.2.1. ábra /A).



A



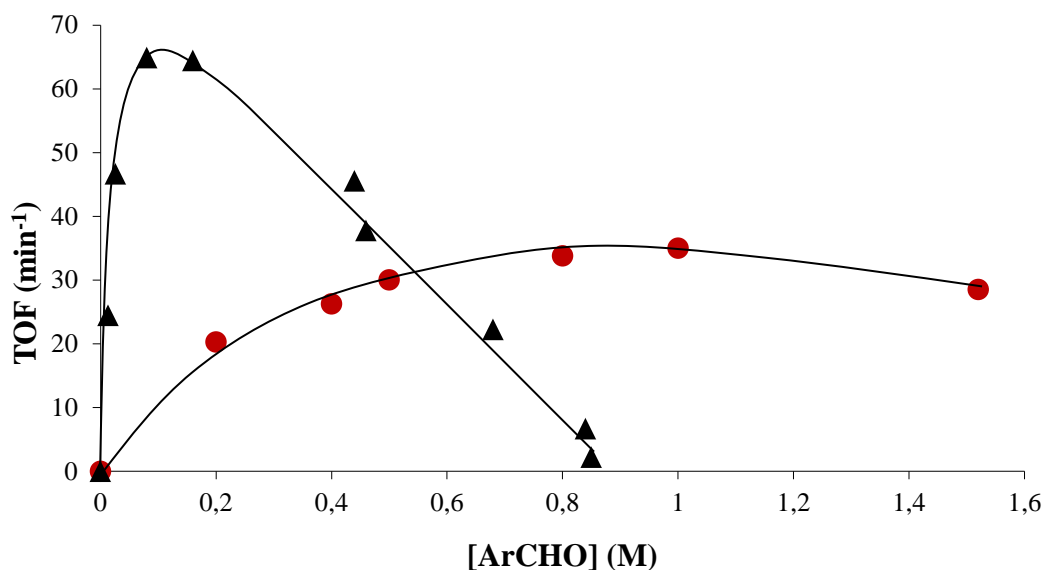
B

2.5.2.1. ábra: Aldehidek HCOONa-tal való redukciója Ru(II)-katalizátorok (A: $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$; B: $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2] + \text{mtppps}$) jelenlétében

Praktikusabbnak bizonyult a vízoldható katalizátorok alkalmazása [71-74]. Bényei és munkatársai is vizsgálták az aromás aldehidek HCOONa-ról végbemenő redukcióját, a vízoldható $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ katalizátor alkalmazásával a **2.5.2.1. ábra/B** összetételű rendszerben [57]. A reakciókat 5 M HCOONa-oldatban, $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$ -on végrehajtva nemcsak jó hozamokat mértek, de több kedvező hatást is észleltek. Mivel az aldehidek kis mértékben oldódnak vízben, ezért nincs szükség fázisátvivők alkalmazására, amelyek

jellegüknél fogva mindkét fázisban oldódnak, ezért szennyezhetik a terméket. A vizes fázisban oldott katalizátor ezzel ellentétben nem szennyezi a terméket, ugyanakkor lehetőség nyílik a többszöri, ismételt felhasználására is.

Blum és munkatársai jelentős mértékű szubsztrátum-inhibíciót tapasztaltak, ami a redukció megszűnését eredményezte, a szubsztrátumra nézve kb. 0,9 M-os oldatban (2.5.2.2. ábra) [70]. Ezzel szemben a vízzel oldható $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}] + n \text{ mtppps}$ jelenlétében végzett reakciókban ugyan kisebb óránkénti katalitikus ciklusszámokat (TOF) határoztak meg a szubsztrátumra nézve híg oldatokban, azonban a tömény oldatok esetében csak a sebesség kismértékű csökkenését tapasztalták [57].



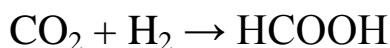
2.5.2.2. ábra: Szubsztrátum-inhibíció az aldehidek HCOONa-tal való redukációjában
(katalizátor: ▲ $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$; ● $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}] + \text{mtppps}$)

Az eltérést azzal magyarázták, hogy amennyiben a katalizátor és a szubsztrátum azonos fázisban van, a jelentős mennyiségű aldehyd stabilizál valamilyen aldehyd-Ru-komplexet, amely megakadályozhatja a

hidrogénforrás és a fémion kölcsönhatását. A vízben oldott katalizátor azonban még nagy aldehid-koncentrációk esetén is sokkal csekélyebb mennyiségű (a szerves oldószer és a víz között megoszlási hányados által meghatározott), vízbe beoldódó szubsztrátummal kerül kapcsolatba.

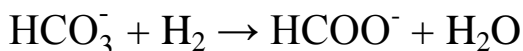
2.8. Szén-dioxid és NaHCO₃ vizes közegben lejátszódó redukciója [$\{\text{RuCl}_2(\text{mtpms})_2\}_2$] + n mtpms katalizátorral

Joó és munkatársai 0,1 M foszfátpufferben oldott [$\{\text{RuCl}_2(\text{mtpms})_2\}_2$] + n mtpms katalizátort alkalmazva, CO₂ és H₂ 1:1 arányú elegyével 10 bar nyomás alá helyezve, rendkívül lassú reakcióban hangyasav képződését (TOF = 0,03 h⁻¹) tapasztalták. Ugyanezen körülmények között, de foszfátpuffer helyett 0,3 M dimetilamin-oldatot alkalmazva, a hangyasav képződésére TOF = 3,2 h⁻¹ sebességet határoztak meg [75]:



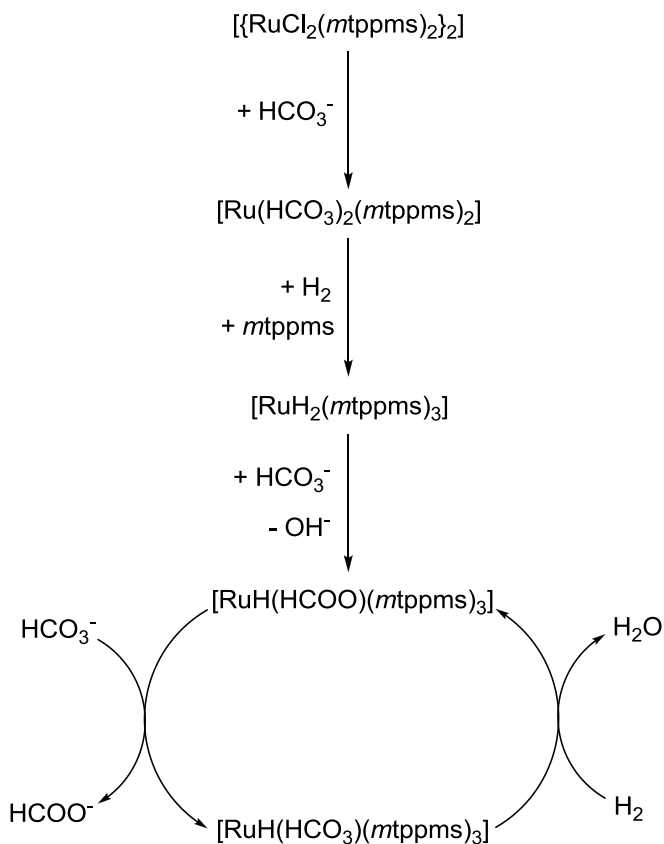
2.8.1. egyenlet

Azonban 0,3 M dimetilamin-oldat helyett 0,3 M NaHCO₃-oldatot alkalmazva azt tapasztalták, hogy 10 bar H₂-nyomás alatt a HCOO⁻ képződési sebessége TOF = 54 h⁻¹ nek adódott. A hőmérsékletet T = 80 °C-ra emelve, p(H₂) = 60 bar és p(CO₂) = 35 bar elegyében TOF = 9600 h⁻¹ értéket határoztak meg a HCOO⁻ képződési sebességére.



2.8.2. egyenlet

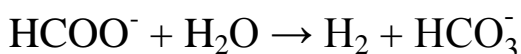
Atmoszferikus H_2 -nyomáson a NaHCO_3 -oldatokra jellemző pH-n (8,3) *cisz*- $[\text{RuH}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{mtppps})_3]$ képződését állapították meg. Az általuk végzett megfigyelések alapján a feltételezett reakciómechanizmus a **2.8.1. ábrán** látható. A könnyebb áttekinthetőség céljából a vizet, mint ligandumot nem tüntettem fel az ábrán.



2.8.1. ábra: HCO_3^- HCOO^- -tá történő, vizes közegben lejátszódó hidrogénezési reakciójának feltételezett reakciómechanizmusa, $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ katalizátor jelenlétében

2.9. H₂-fejlesztés HCOONa vizes közegű katalitikus bontásával [$\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2$] + n mtppps katalizátor jelenlétében

Joó és munkatársai később kimutatták, hogy H₂ távollétében a [$\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2$]₂ + n mtppps rendszer katalizálja a HCOO⁻ bomlását is, miközben H₂ és HCO₃⁻ képződik:



2.9.1. egyenlet

Megállapították, hogy a folyamat reverzibilis, a H₂ nyomásának növelésével előbb csökken a bomlási folyamat sebessége, magasabb H₂-nyomásokon pedig az ellentétes irányú folyamat, a HCOO⁻ képződése válik kedvezményezetté [76].

2.10. Foszfóniumsók képződése szulfonált foszfánok és fahéjaldehid reakciójában

Az irodalomból jól ismert, hogy tercier foszfánok aktivált olefinek és aldehidek jelenlétében foszfóniumsókat képeznek. Larpent és Patin számos új vegyületet állított elő mtppps és mtppts telítetlen karbonsavakkal való reakciójában [77]. Kathó és munkatársai mtppps-t és fahéjaldehidet reagáltattak savas közegben. Két terméket különböztettek meg aszerint, hogy a foszfán a C=C (³¹P-NMR: δ = 20,8 ppm, s), vagy a C=O (³¹P-NMR: δ = 25,7 ppm, s) kötésre addicionálódott [78-79]. Kalck és Hernandez mtppts és fahéjaldehid reakciójában állított elő foszfóniumsót (³¹P-NMR: δ = 25,6 ppm, s) [62].

3. Kísérleti anyagok és módszerek

3.1. Felhasznált anyagok és vegyszerek

A szubsztrátumként felhasznált aldehideket és ketonokat a Fluka és a Sigma-Aldrich, a NaHCO_3 -ot és a HCOONa -t a Reanal, a celloszolv-ot (2-etoxietanol) a Sigma-Aldrich, a reakciókban felhasznált további anyagokat, vegyszereket, oldószereket a Spektrum-3D Kft. szállította.

A hidrogénezési reakciókban használt hidrogén gázt (99,5%), valamint az inert atmoszféra biztosításához szükséges argont (99,99%) és nitrogént (99,99%) a Messer Hungarogáz Kft. forgalmazta, felhasználásuk közvetlenül a palackból történt.

Az NMR mérésekben használt nagy tisztaságú NMR-oldószereket és reagenseket (D_2O , CD_3OD , CDCl_3 , $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, $\text{H}^{13}\text{COONa}$) a Sigma-Aldrich forgalmazta.

A komplexek előállításához felhasznált $\text{RuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ -t, illetve $\text{RhCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ -t a Pressure Chemical Company szállította.

A *mtpms*-t [47], a $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtpms})_2\}_2]$ -t és a $[\text{RhCl}(\text{mtpms})_3]$ -t irodalmi receptek alapján állítottam elő [18].

A reakciók során a vizes közeghez desztillált vizet, vagy 0,2 M foszfát-puffereket alkalmaztam. A puffer-oldatokat reagens minőségű NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , illetve Na_3PO_4 felhasználásával készítettem. A pH-meghatározáshoz minden esetben kalibrált pH-mérőt használtam.

3.2. Katalitikus kísérletek

3.2.1. A hidrogén-átviteli reakciók kivitelezése

A hidrogén-átviteli reakciókat inert körülmények között hajtottam végre. Mind a $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2] + \text{mtppps}$, mind a $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3] + \text{mtppps}$ rendszerek esetében azonos módon jártam el, ezért csak az előbbi katalitikus reakciót ismertetem.

A $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ -t, a *mtppps*-t és a HCOONa-ot szilárd formában mértem be egy Schlenk-edénybe. Ezután a reakcióedényből membrán szivattyú alkalmazásával eltávolítottam a levegőt, majd inert gázzal töltöttem fel az edényt. Ezt a műveletet többször is megismételtem. Ezt követően a már korábban oxigénmentesített vizet és *iPrOH*-t inert gázzal átöblített fecskendővel, inert gáz ellenáramában juttattam be a Schlenk-edénybe. A szilárd komponensek oldódása után, szintén inert gáz ellenáramában juttattam a szubsztrátumot a Schlenk-edénybe. A reakcióedényt szeptum alkalmazásával zártam le, a kívánt hőmérsékleten termosztálva, mágneses keverő segítségével folyamatos és intenzív kevertetés mellett viteleztem ki a reakciókat.

3.2.2. A hidrogénezési reakciók kivitelezése

Az atmoszferikus nyomáson végzett hidrogénezési reakciókhoz Schlenk-edényeket, a nagyobb H_2 -nyomásokon végzett reakciókhoz pedig házi készítésű, vastag falú, 12 bar nyomásterhelésű üvegreaktorokat használtam. Maximum 10 bar nyomást alkalmaztam (a feltöltést mindig fülke alatt végeztem), és az üvegreaktor falát fémháló vette körül.

Szilárd formában mértem be az üvegreaktorba a $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ -t, a *mtppps*-t és szükség esetén a NaHCO_3 -ot, majd lezártam a tetejét. A gázbevezető csapon keresztül vákuum alá helyeztem, majd inert gázzal átöblítettem, ezt a műveletet többször is megismételve. A már korábban oxigénmentesített vizet (szükség esetén a megfelelő pH-ra állított 0,2 M foszfátpuffert), illetve a szubsztrátumot fecskendővel juttattam be a reaktor tetején található, szilikongumi-szeptummal lezárt nyíláson keresztül. Ezután ismét vákuum alá helyeztem a rendszert, majd a megfelelő nyomású H_2 -gázzal töltöttem fel. A nyomást a reaktoron található csappal és az ugyancsak a reaktoron található manométerrel állítottam be. Mágneses keverővel intenzíven kevertetem az elegyet, miközben termosztáttal a megfelelő hőmérsékletet állítottam be. Adott idő elteltével lehűtöttem a reaktort, majd megszüntettem a túlnyomást.

3.3. A mérésekhez felhasznált készülékek és alkalmazott módszerek

3.3.1. A katalitikus reakciók termékeinek meghatározása

A hidrogén-átviteli és a hidrogénezési reakciók végén a reakcióelegyből 0,2 ml térfogatú mintát vettem, amelyet 1,0 ml desztillált vízzel egészítettem ki, majd 1,0 ml klórbenzolt adtam hozzá. Az így kapott kétfázisú oldatot intenzíven kevertem, majd centrifuga segítségével szétválasztottam a fázisokat. Az elválasztás után a szerves fázist vízmentes MgSO_4 -on és HYFLO SUPER CEL rétegen engedtem át, majd az így nyert vízmentes minta összetételét gázkromatográffal határoztam meg.

A gázkromatográfias analízisek során lángionizációs detektorral (FID) felszerelt HEWLETT-PACKARD 5890 Series II típusú és Agilent 7890A

típusú gázkromatográfokat alkalmaztam. Az elválasztásra előbbi esetben CARBOWAX 30M kapilláris kolonnát, míg az utóbbi készülék esetében Chrompack WCOT Fused Silica 30 m×32 µm CP WAX52CB kapilláris kolonnát használtam.

A fahéjaldehid reakcióinak vizsgálatához például a következő paramétereket használtam: $T_{\text{injektor}} = 250\text{ °C}$; $T_{\text{kolonna tér}} = 130\text{ °C}$; $T_{\text{detektor}} = 250\text{ °C}$; $v_{\text{Ar}} = 1\text{ ml/perc}$; $V_{\text{injektálás}} = 0,1\text{ µl}$; $\text{split} = 100:1$.

A gázkromatogramok értékeléséhez belső standard mintaként dekánt alkalmaztam. Az átalakulás mértékét és a termékek arányát a kiindulási anyag és a termékek területéből állapítottam meg.

A párhuzamos mérések eredményeit akkor fogadtam el, ha az eltérés mértéke nem haladta meg a 2%-ot. A megadott konverzió és TOF értékek ezen mérések átlaga.

3.3.2. NMR-mérések

3.3.2.1. A képződő hidrido-komplexek szerkezetének meghatározása ^1H -, ^{13}C - és ^{31}P -NMR mérésekkel

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

A ^{13}C -NMR kémiai eltolódásokat a deuterált oldószer jeleihez, a ^{31}P -NMR kémiai eltolódásokat pedig a H_3PO_4 (85%) standard jeléhez viszonyítottam. A mérések során D_2O -val töltött kapillárist alkalmaztam, ahol az NMR-csőbe helyezett zárt kapilláris tartalmazta a lock-oláshoz használt deutérium-mennyiséget.

Az NMR-mérésekhez használt minták elkészítésénél egy meghatározott sorrendet követtem. Először a szilárd alkotókat – a $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtpms})_2\}_2]$ -t vagy a $[\text{RhCl}(\text{mtpms})_3]$ -t, a *mtpms*-t, illetve a HCOONa-t vagy a NaHCO₃-t – bemértem az NMR-csőbe, majd a csövet a szilárd anyagokkal oxigénmentesítettem. Ezután a korábban már oxigénmentesített oldószereket injekciós fecskendővel jutattam a csőbe argon áram ellenében. A H₂ alatt végzett mérések esetében a szilárd komponensek oldódása után a megfelelő nyomású szelepek segítségével töltöttem fel H₂-nel az NMR-csövet.

3.3.2.2. A foszfóniumsó kimutatása ³¹P-NMR mérésekkel

A foszfóniumsó képződését ³¹P-NMR-módszerek alkalmazásával mutattam ki. 0,20 mmol *mtpms*-t és 2,0 mmol fahéjaldehydet mértem be 7 ml *i*PrOH/víz 1:1 térfogatarányú elegybe, melyhez 2-3 csepp 37%-os HCl-oldatot és 1 ml deutero-acetont adtam. Majd 1 ml elegyet mértem be az NMR-csőbe.

4. Eredmények és értékelésük

4.1. Aldehidek HCOONa-ról történő hidrogén-átviteli reakciói [$\{\text{RuCl}_2(\text{mtpms})_2\}_2$] katalizátorral

4.1.1. Fahéjaldehid szelektív redukciója víz/*i*PrOH elegyben

Az irodalomban leírták különböző aldehidek HCOONa-ról történő redukcióját a $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ [70], valamint ennek vízoldható változata, a $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtpms})_2\}_2]$ [57] által katalizált vizes-szerves kétfázisú rendszerben. Az előbbi esetben kizárólag a hidrogénforrásként funkcionáló HCOONa található a vizes fázisban, a második esetben viszont a katalizátor is, azonban a szubsztrátum mindvégig a szerves fázisban tartózkodik. Amennyiben valamennyi reaktáns azonos fázisban szeretnénk tudni, oldószerkeletet kell alkalmazni. Az oldószerkelet egyik komponense célszerűen a víz, amely lehetővé teszi a HCOONa oldódását, továbbá alkalmas a $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtpms})_2\}_2]$ és a *mtpms* oldatba vitelére is. A másik komponensnek pedig alkalmasnak kell lennie az aldehidek oldatba vitelére, egyúttal vízzel korlátlan mértékben kell elegyednie.

A legkézenfekvőbb megoldásnak a kis szénatomszámú alkoholok és ketonok alkalmazása tűnt. A modellvegyületként alkalmazott fahéjaldehid hidrogén-átviteli redukciója során segédoldószerként acetont, metanolt, etanolt, *i*PrOH-t, illetve celloszolvot (2-etoxietanol), és glicerint használtam. A 4.1.1.1. táblázatnál látható körülmények között minden esetben egyfázisú volt a rendszer, és az *i*PrOH bizonyult a leghatékonyabb szerves oldószer-komponensnek: 1 óra reakcióidő után 88,5%-ban, szelektíven képződött fahéjalkohol. A további oldószerkelet esetében 39,5–51,0%-os, míg a glicerinnel

esetében 23,3% konverziót tapasztaltam. A reakciók mindegyike teljesen szelektív volt a fahéjalkohol képződésére nézve.

Összehasonlításként azonos körülmények között, segédoldószert nem tartalmazó vizes-szerves kétfázisú rendszerben is végrehajtottam a reakciót, amelyben elhanyagolható mértékben képződött fahéjalkohol.

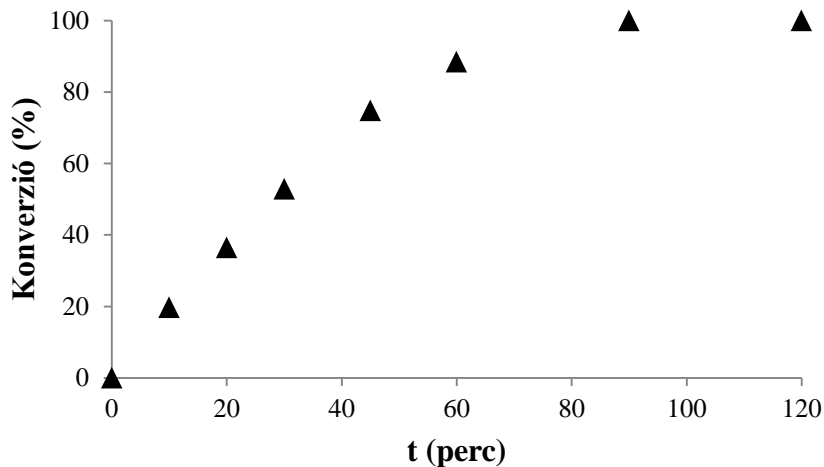
4.1.1.1. táblázat: Fahéjaldehid redukciója különböző segédoldószerek jelenlétében

Segédoldószer	Konverzió (%)
aceton	51,0
metanol	43,1
etanol	48,9
<i>i</i> PrOH	88,5
2-etoxietanol	39,5
glicerin	23,3
nincs ^a	2,0

1,0 mmol fahéjaldehid; 0,005 mmol [$\{\text{RuCl}_2(\text{mtpms})_2\}_2$]; 0,08 mmol *mtpms*;
3,0 mmol HCOONa;

Oldószer: $V_{\text{víz}} = 5,0$ ml és $V_{\text{segédoldószer}} = 2,5$ ml elegye, kivéve ^a: $V_{\text{víz}} = 7,5$ ml;
 $T = 30^\circ\text{C}$; $t = 1$ óra

Víz és *i*PrOH 2:1 térfogatarányú elegyében redukálva a fahéjaldehidet, a különböző időpontokban elemzett mintákból megállapítottam, hogy 2 óra alatt teljes mértékben fahéjalkohollá alakul $T = 30^\circ\text{C}$ -on. **(4.1.1.1. ábra)**.



4.1.1.1. ábra: A fahéjalkohol képződésének időbeli változása

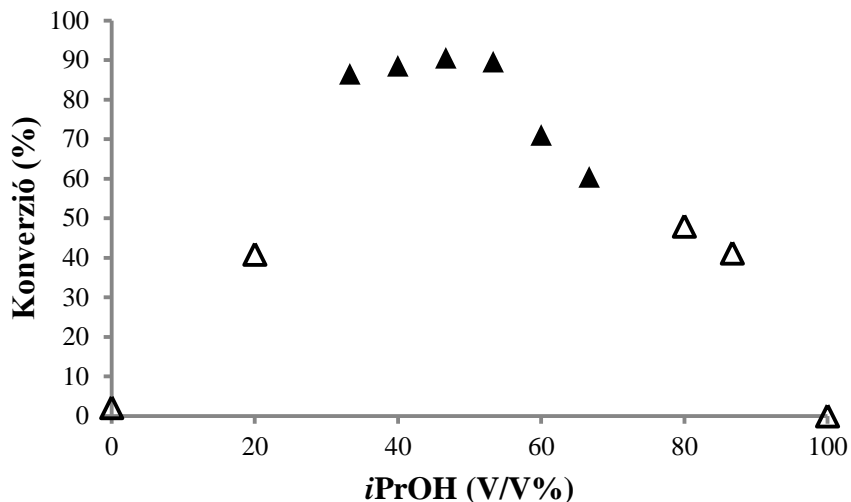
1,0 mmol fahéjaldehid; 0,005 mmol [$\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2$]; 0,08 mmol *mtppps*;
3,0 mmol HCOONa;

$V_{\text{víz}} = 5,0$ ml; $V_{i\text{PrOH}} = 2,5$ ml; $T = 30^\circ\text{C}$

4.1.2. Az oldószerkelet összetételének hatása

Az oldószerkelet összetételét változtatva (**4.1.2.1. ábra**) a konverzió maximum-görbe szerint változott, az *iPrOH*-ra nézve 35-55 (V/V)% közötti tartományban plató alakult ki.

A rendszer csak azokban az esetekben volt homogén, ha az *iPrOH* térfogataránya 20 és 80 (V/V)% közötti tartományban maradt. Segédoldószer hiányában, vagy az *iPrOH*-t csak kismértékben tartalmazó oldószerkelet esetén (≤ 20 (V/V)% *iPrOH*) a szubsztrátum csak részlegesen oldódott fel. Ezzel szemben a ≥ 80 (V/V)% *iPrOH*-t tartalmazó oldószerkelet esetében a HCOONa, a *mtppps* és a [$\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2$] oldódása vált részlegessé. Tiszta *iPrOH*-ban egyáltalán nem játszódott le reakció, mivel ebben a közegben sem a katalizátor, sem pedig a hidrogénforrás nem oldódott.



4.1.2.1. ábra: A víz/*i*PrOH arány hatása a fahéjaldehid szelektív redukciójára
 1,0 mmol fahéjaldehid; 0,0025 mmol [$\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2$]; 0,04 mmol *mtppps*;
 3,0 mmol HCOONa;
 $V_{\text{víz}} + V_{i\text{PrOH}} = 7,5 \text{ ml}$; $T = 30^\circ\text{C}$; $t = 1 \text{ óra}$

A legkedvezőbb oldószerkeletnek a víz/*i*PrOH 4/3,5 térfogatarányú elegye (a víz moltörtje $x = 0,83$) bizonyult. Meghatároztam a hidrogén-átviteli reakció óránkénti katalitikus ciklusszámát, amely $\text{TOF} = 170 \text{ h}^{-1}$ -nak adódott. Összehasonlításként, az *in situ* képzett Ru(II)-*mtppts* katalizátor jelenlétében $T = 35^\circ\text{C}$ hőmérsékleten és $p = 20 \text{ bar}$ H_2 -nyomáson hidrogénezve a fahéjaldehidet, Grosselin és munkatársai $\text{TOF} = 66 \text{ h}^{-1}$ reakciósebességet értek el [53]. Bényei és Joó a fahéjaldehid HCOONa-ról történő hidrogén-átviteli redukcióját vizsgálva vizes-szerves kétfázisú rendszerben, $T = 80^\circ\text{C}$ hőmérsékleten $\text{TOF} = 54 \text{ h}^{-1}$ reakciósebességet értek el [57].

4.1.3. Az *i*PrOH szerepe: csak segédoldószer, vagy hidrogéndonor is?

Az irodalomból ismert, hogy az *i*PrOH bázisok jelenlétében hidrogéndonorként is viselkedhet [32-33], melléktermékként pedig acetont képződik. Tekintve, hogy *i*PrOH jelenlétében a fahéjalkohol képződése jelentősen gyorsabban játszódott le a többi vizsgált segédoldószerhez képest (4.1.1.1. táblázat), felmerült a kérdés, hogy az *i*PrOH hidrogéndonorként is szerepet játszik-e a redukcióban?

Kísérleteim során a HCOONa-t erősebb bázisokkal helyettesítettem. Bázisként NaHCO₃-ot, Na₂CO₃-ot és NaOH-ot alkalmazva azonban egyik esetben sem játszódott le reakció. Ugyanakkor acetont képződését sem tapasztaltam sem a HCOONa, sem más bázisok jelenlétében. Ezekből arra a következtetésre jutottam, hogy a redukcióhoz szükséges hidrogént kizárólag a HCOO⁻ szolgáltatja, a hidrogénezési reakcióban az *i*PrOH pedig csak az oldószer szerepét tölti be, az általam alkalmazott körülmények között. Ezt a feltevést további vizsgálatokkal is alátámasztottam.

4.1.4. A HCOONa hatása a fahéjalkohol képződésére

A HCOONa mennyiségét változtatva vizsgáltam a fahéjaldehid átalakulását. A HCOO⁻-ot az ekvivalensnél kisebb mennyiségben alkalmazva azt tapasztaltam, hogy a hidrogén-átviteli reakció mértékét a jelenlévő HCOO⁻ mennyisége határozza meg (4.1.4.1. táblázat).

4.1.4.1. táblázat: A HCOONa hatása a fahéjalkohol képződésére

HCOONa (mmol)	Fahéjalkohol (mmol)				
	20 perc	40 perc	60 perc	120 perc	180 perc
0,3	0,22	0,23	0,23	0,24	nincs adat
0,6	0,44	0,48	0,49	nincs adat	nincs adat
0,6	0,44	0,46	0,47	0,60 ^b	0,73 ^b
1,0 ^{a,c}	0,10	0,24	0,29	nincs adat	nincs adat

1,0 mmol fahéjaldehid; 0,005 mmol $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$; 0,08 mmol *mtppps*;

$V_{\text{viz}} = 5,0 \text{ ml}$; $V_{\text{iPrOH}} = 2,5 \text{ ml}$; $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$;

a: $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$;

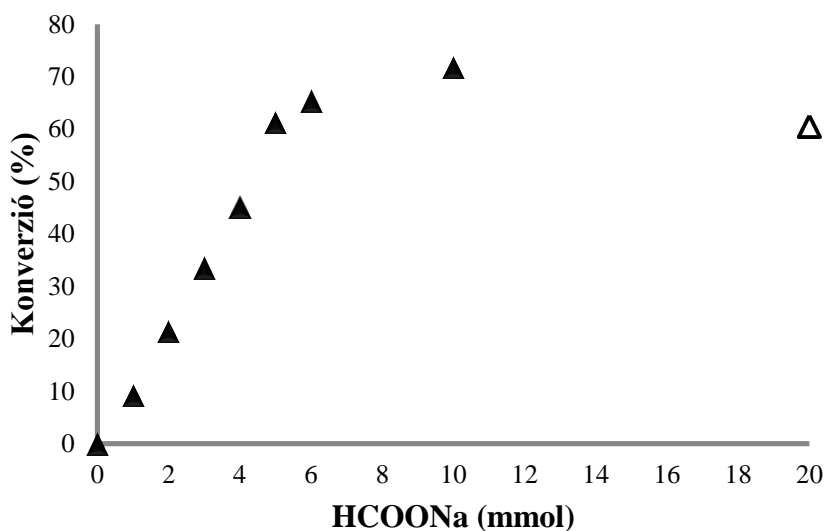
b: + 0,6 mmol HCOONa;

c: 17,5 óra múlva 0,99 mmol fahéjalkohol

A képződő fahéjalkohol mennyisége egyik esetben sem érte el a bemért hidrogénforrás mennyiségét. Az eltérés a HCOO^- párhuzamos reakcióban bekövetkező lassú bomlásával magyarázható. A **2.9.1. egyenletben** leírt bomlási folyamat lejátszódik az általam alkalmazott oldószerkegelyben is, és csökkenti a redukcióra fordítható HCOO^- mennyiségét.

A reakció folytatódik további HCOO^- -mennyiségek hozzáadásának hatására, HCOO^- feleslegében pedig teljes mértékben végbemegy a fahéjaldehid redukciója. Mindezek tovább erősítik a **4.1.3. fejezetben** megfogalmazott felvetést, a HCOO^- kizárólagos hidrogénforrás szerepét illetően.

A HCOONa-ot feleslegben alkalmazva, a $[\text{HCOONa}]/[\text{Sz}]$ arány függvényében a reakció sebessége maximum görbe szerint változik (**4.1.4.1. ábra**). A $[\text{HCOONa}]/[\text{Sz}] = 20:1$ aránynál a konverzió kismértékű csökkenése mellett kétfázisú rendszer kialakulását tapasztaltam. A jelenségre kézenfekvő magyarázatként szolgál a kisózódás. A HCOONa mennyiségét folyamatosan növelve a segédoldószerként alkalmazott *i*PrOH és a szubsztrátum külön fázist képez. A kisózódás azonban magát a katalizátort is érintette, ugyanis a katalizátor jellegzetes, élénk citromsárga színe jelent meg a szerves fázisban. Ezzel egy időben a vizes fázis színintenzitása erőteljes mértékben lecsökkent, ami arra utal, hogy a hidrogénforrással azonos fázisban lecsökkent a katalizátor mennyisége. A katalitikus rendszer kétfázisúvá válása egyértelmű magyarázatot ad az átalakulás mértékének csökkenésére.



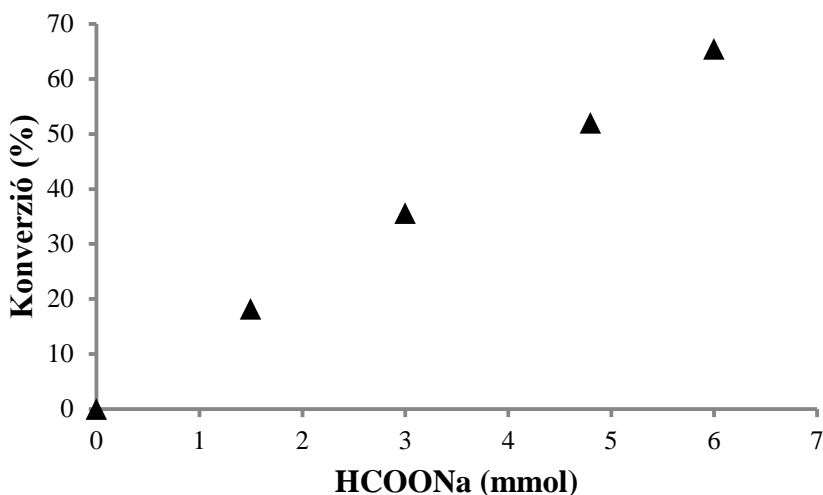
4.1.4.1. ábra: A HCOONa hatása a fahéjalkohol képződésére

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

$V_{\text{víz}} = 4,0$ ml; $V_{i\text{PrOH}} = 3,5$ ml; $T = 30^\circ\text{C}$; $t = 1$ óra

4.1.5. HCOOH, mint lehetséges hidrogénforrás

Felvetődött, hogy a HCOOH is betöltheti a hidrogénforrás szerepét, azonban HCOONa helyett, azzal megegyező mennyiségű HCOOH jelenlétében nem tapasztaltam reakciót. Azonban a HCOOH és HCOONa összmennyiségét állandó értéken tartva ($n_{\text{HCOOH}} + n_{\text{HCOONa}} = 6 \text{ mmol}$) és azok arányát változtatva azt tapasztaltam, hogy az átalakulás mértéke egyenes arányban változott a HCOONa mennyiségével (4.1.5.1. ábra), ami azt bizonyítja, hogy kizárólag a HCOO^- tölti be a hidrogénforrás szerepét.



4.1.5.1. ábra: A HCOO^- -ionok mennyiségének hatása a fahéjalcohol képződésére

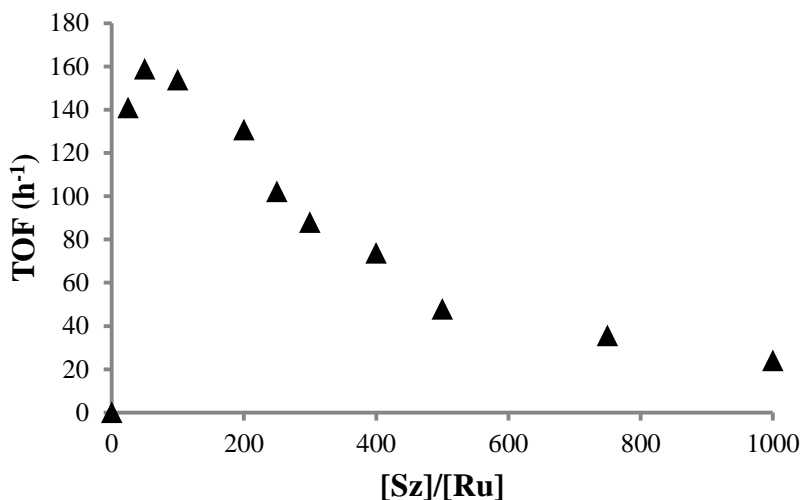
1,0 mmol fahéjaldehyd; 0,0025 mmol $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$; 0,04 mmol *mtppps*;

$$n_{\text{HCOOH}} + n_{\text{HCOONa}} = 6,0 \text{ mmol};$$

$$V_{\text{víz}} = 4,0 \text{ ml}; V_{\text{iPrOH}} = 3,5 \text{ ml}; T = 30^\circ\text{C}; t = 1 \text{ óra}$$

4.1.6. A fahéjaldehid és a katalizátor arányának hatása a redukció sebességére

A szubsztrátum koncentrációjának növelésével leggyakrabban telítési görbe szerint változik a konverzió. A fahéjaldehid koncentrációjának hatását vizsgálva azonban a reakciósebesség maximumgörbe szerinti változott a $[S_z]/[K]$ arány függvényében (4.1.6.1. ábra). A szubsztrátum inhibiáló hatása már $[S_z]/[Ru] = 100$ aránynál megjelenik.



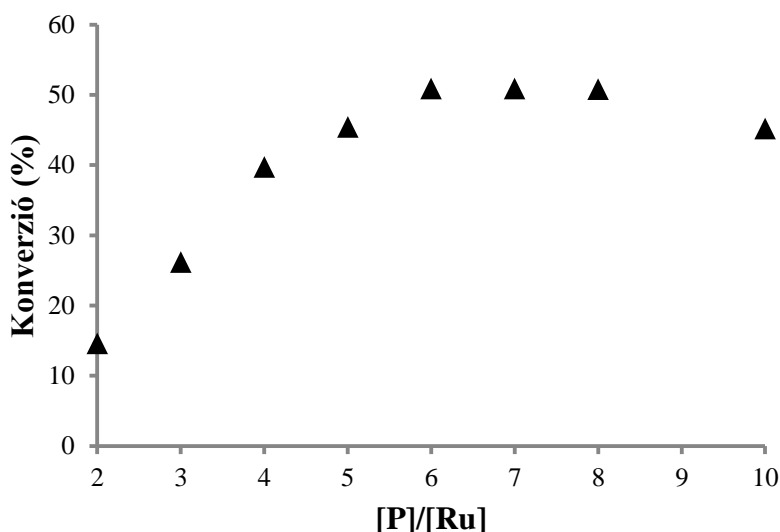
4.1.6.1. ábra: A fahéjaldehid mennyiségének hatása a redukció sebességére
0,0025 mmol $[\{RuCl_2(mtppps)_2\}_2]$; 0,04 mmol *mtppps*; 6,0 mmol HCOONa;
 $V_{viz} = 4,0$ ml; $V_{iPrOH} = 3,5$ ml; $T = 30^\circ C$; $t = 1$ óra

Az átmenetifém-foszfánkomplexek esetében azonban gyakran előfordul, hogy aldehidekből CO-ot vonnak el, az így képződő karbonil-komplexek pedig eltérő katalitikus tulajdonságokkal rendelkeznek. A reakcióelegyek ³¹P-NMR vizsgálata azonban nem mutatott karbonil-komplexek képződésére utaló jeleket. Ezért sokkal valószínűbb, hogy a nagyobb koncentrációban alkalmazott szubsztrátum kiszorítja a HCOO⁻-ot a Ru koordinációs

szférájából, egyúttal gátolva a katalitikusan aktív hidrido-komplex kialakulását és újraképződését.

4.1.7. A foszfán és a katalizátor arányának hatása a redukció sebességére

A fahéjaldehid vizes-szerves kétfázisú rendszerben végrehajtott hidrogén-átviteli redukciójához hasonlóan [57], a hozzáadott *mtpms* mennyisége (a [P]/[Ru] arány révén) is hatással volt a reakció sebességére. A hozzáadott foszfán nélküli ([P]/[Ru] = 2) reakcióelegy áttetsző, erősen lila színű oldat volt. A foszfán mennyiségének növelésével, már [P]/[Ru] = 3 aránynál a reakcióelegy élénk citromsárga színű lett, amely jellemző maradt a foszfán mennyiségének további növelésével is.



4.1.7.1. ábra: A foszfán feleslegének hatása a fahéjalcohol képződésére
1,0 mmol fahéjaldehid; 0,0025 mmol $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtpms})_2\}_2]$; 6,0 mmol HCOONa;
 $V_{\text{víz}} = 4,0$ ml; $V_{i\text{PrOH}} = 3,5$ ml; $T = 30^\circ\text{C}$; $t = 1$ óra

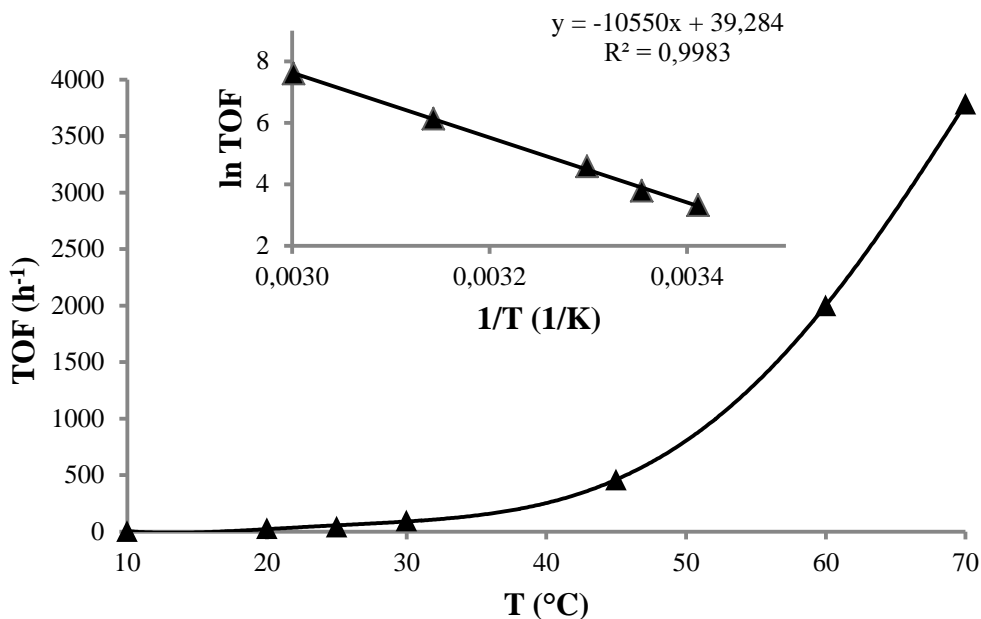
A konverzió mértéke a foszfán mennyiségének függvényében egészen a $[P]/[Ru] = 6$ értékig növekedett, majd egy plató alakult ki, majd a $[P]/[Ru] = 10$ értéknél már kis mértékben csökkent (**4.1.7.1. ábra**).

A feleslegben alkalmazott foszfán igen gyakran a reakciósebesség csökkenését okozza, mert vetélkedik a szubsztrátummal a katalizátor szabad koordinációs helyéért. Ugyanakkor ismert az is, hogy a fahéjaldehid a foszfánokkal foszfóniumsókat képez, amelynek jele ($\delta = 25,6$ ppm, s) észlelhető a reakcióelegy ^{31}P -NMR spektrumában.

Feltételeztem továbbá azt is, hogy a foszfán feleslege a katalitikusan aktív hidrido-Ru-komplexek kialakulásához szükségesek, mivel a fahéjaldehid $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2] + \text{mtppps}$ által katalizált hidrogénezési reakcióiban mind savas, mind lúgos közegben 3 foszfán-ligandumot tartalmazó Ru-hidrideket mutattak ki. A feltételezés helyességének eldöntésére a szubsztrátum távollétében is vizsgáltam a $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ mtppps-sel és HCOO^- -tal lejátszódó reakcióját, amelyre a **4.1.10. fejezetben** fogok részletesen kitérni.

4.1.8. A hőmérséklet hatása a fahéjalkohol képződésére

A hidrogén-átviteli reakció sebessége az előzetes várakozásoknak megfelelően, exponenciálisan növekedett a hőmérséklet emelésével az általam vizsgált hőmérséklet-tartományban. Már $T = 10^\circ\text{C}$ hőmérsékleten is képződik a fahéjalkohol, azonban a folyamat rendkívül lassan megy végbe ($\text{TOF} = 4,5 \text{ h}^{-1}$). A reakciósebesség exponenciális növekedése következtében, $T = 30^\circ\text{C}$ hőmérsékleten a $\text{TOF} = 97,2 \text{ h}^{-1}$, $T = 70^\circ\text{C}$ hőmérsékleten pedig $\text{TOF} = 3800 \text{ h}^{-1}$ értéket határoztam meg (**4.1.8.1. ábra**).



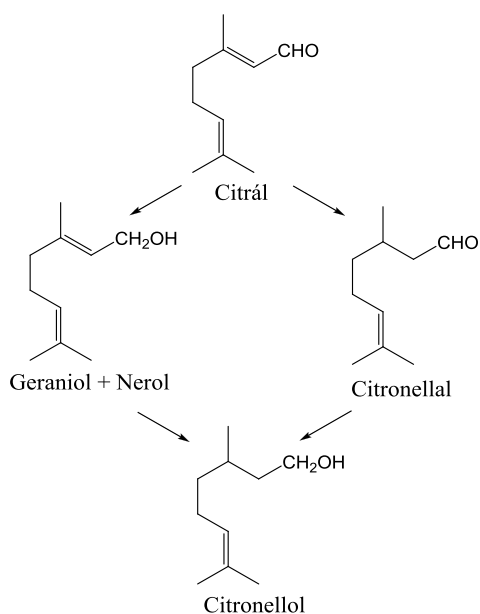
4.1.8.1. ábra: A hőmérséklet hatása a fahéjalkohol képződésének sebességére
 1,0 mmol fahéjaldehid; 0,0025 mmol [$\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2$]; 0,04 mmol *mtppps*;
 4,0 mmol HCOONa; $V_{\text{víz}} = 4,0$ ml; $V_{\text{iPrOH}} = 3,5$ ml

A kapott eredmények alapján az Arrhenius összefüggés linearizált formáját használva meghatároztam a reakció látszólagos aktiválási energiáját, amely 88 kJ/mol-nak adódott. A kapott érték alacsonyabb a benzaldehid ugyanezen katalizátorral, víz/klórbenzol kétfázisú rendszerben végzett hidrogénezése során meghatározott értéknél (98 kJ/mol) [57]. A kétfázisú rendszer esetén meghatározott érték azonban összetett, többek között tartalmazza a benzaldehid és más komponensek (pl. a képződő benzil-alkohol és az oldószerek) oldhatóságának a hőmérsékletfüggését is.

4.1.9. Különböző aldehidek vizsgálata

A fahéjaldehid hidrogén-átviteli redukciója során optimalizált körülményeket alkalmazva, $T = 30^{\circ}\text{C}$ hőmérsékleten végrehajtottam más aldehidek hidrogén-átviteli redukcióját is (4.1.9.1. táblázat). A piridin-3-karboxaldehid és a 2-aminobenzaldehid esetében egyáltalán nem ment végbe reakció, amit a belső hidrogénkötés jelenlétével, illetve a piridinszármazék esetén a N-atom koordinálódásával magyarázunk. A többi szubsztrátum mindegyike a megfelelő alkoholokká alakult át.

A citrál, amely a geranial és neral 69:31 arányú elegye, hidrogén-átviteli redukciója során kizárólag a karbonil-csoport redukciója ment végbe. A termékként képződött geraniol és nerol aránya 2:1-nek adódott, vagyis a reakció során nem játszódtott le cisz-transz izomerizáció.



4.1.9.1. ábra: A citrál hidrogénezésének lehetséges termékei

4.1.9.1. táblázat: Különböző aldehidek hidrogén-átviteli redukciója víz/*i*PrOH elegyekben, $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2] + 16 \text{ mtppps}$ katalizátorral

Aldehid	Az átalakulás mértéke (%)	
	30 perc	60 perc
Fahéjaldehid	33,2	65,4
3-Fenilpropionaldehid	43,6	79,2
Benzaldehid	36,2	81,9
Citronellal	36,7	80,8
4-Brómbenzaldehid	99,7	99,9
4-Etoxibenzaldehid	99,6	99,7
Citrál	31,8	64,8
Ciklohexánkarboxaldehid	40,1	60,8
2-Fluorbenzaldehyd	nincs adat	39,4
3-Fluorbenzaldehyd	nincs adat	24,1
4-Fluorbenzaldehyd	nincs adat	47,8
4-Trifluorometilbenzaldehyd	nincs adat	40,0
3-Metilbenzaldehyd	nincs adat	18,9
Piridin-3-karboxaldehid	0	0
2-Aminobenzaldehid	0	0

1,0 mmol szubsztrátum; 0,0025 mmol $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$; 0,04 mmol *mtppps*;
6,0 mmol HCOONa;
 $V_{\text{viz}} = 4,0 \text{ ml}$; $V_{i\text{PrOH}} = 3,5 \text{ ml}$; $T = 30^\circ\text{C}$

Az aldehidek egyfázisú rendszerben végzett redukciójának a legérdekesebb tulajdonsága, hogy a kétfázisú rendszerhez viszonyítva sokkal gyorsabb. A jelenség értelmezéséhez több, egy időben fellépő hatást is figyelembe kell venni. Jelentős tényezőként szerepelhet a reakcióelegyek homogenitása. Ahogy az a **4.1.2.1. ábrán** látható, csak a 20 és 80 (V/V)% *i*PrOH koncentráció között marad homogén a reakcióelegy, kisebb alkoholmennyiség esetén a szubsztrátum, míg ≥ 80 (V/V)% *i*PrOH koncentrációtartományban a HCOONa, a *m*tppms és a $[\{RuCl_2(m\text{tppms})_2\}_2]$ oldódása sem teljes. Felmerült a kérdés, hogy a konverzió ilyen nagyarányú növekedésében mekkora szerepe van annak, hogy a fahéjaldehid teljes mértékben feloldódott?

A **4.1.1.1. táblázatban** bemutatott eredmények olyan kísérletekre vonatkoznak, amelyekben 1 mmol fahéjaldehidet oldottam fel 5 ml víz és 2,5 ml szerves oldószer elegyében, vagy 7,5 ml vízben. Az egyfázisú rendszerekben, így a víz/*i*PrOH rendszerben is a fahéjaldehid teljes mennyisége feloldódik, a szubsztrátumra nézve 0,133 M a koncentráció. A fahéjaldehid oldhatósága vízben, 30°C hőmérsékleten 1,42 mg/ml [**80**]. Ennek megfelelően mindössze 0,0805 mmol mennyiségben oldódik 7,5 ml vizes közegben (0,0108 M), amely az egyfázisú rendszerben feloldott mennyiségnek csak körülbelül a 8%-a.

A szubsztrátum koncentrációjának közel 12,4-szeres növekedése azonban önmagában nem magyarázza meg a kétfázisú rendszerben mért 2%-nyi konverzió és a víz/*i*PrOH rendszerben meghatározott 88,5%-os átalakulás közötti közel 45-szörös különbséget. A növekedés mértékét szintén nem támasztja alá a $[S_z]/[Ru] \geq 40$ arány fölött megfigyelt szubsztrátum-inhibíció (**4.1.6.1. ábra**). Továbbá az sem értelmezhető, hogy bár a homogén oldatok fahéjaldehidre nézve azonos koncentrációjúak a 30-65 V/V % elegyekben, ennek ellenére a konverziók különböznek (**4.1.2.1. ábra**).

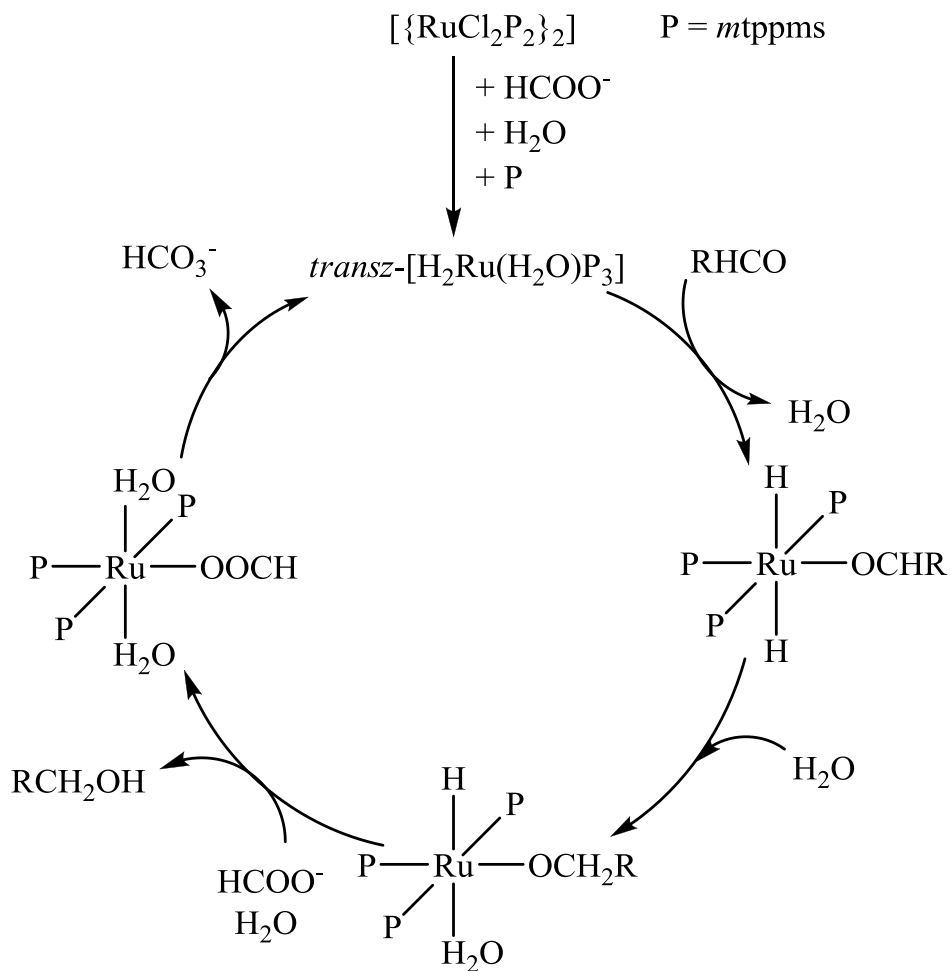
Ketonok esetén nem játszódott le reakció a **4.1.9.1. táblázat** alatt feltüntetett körülmények mellett. Erélyesebb körülmények között ($T = 50^\circ\text{C}$; $t = 4$ óra) izophoron esetében 3%-ban, acetofenon esetében pedig 2%-ban képződött a megfelelő alkohol.

4.1.10. A katalitikusan aktív komplex vizsgálata multinukleáris NMR-módszerekkel

Az *i*PrOH a reakció mechanizmusára is befolyással lehet, elősegítve a katalitikusan aktív intermedierek képződését és továbbalakulását. Multinukleáris NMR-technikák alkalmazásával kimutattam, hogy víz és *i*PrOH 1/1 térfogatarányú elegyében, a $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$, feleslegben jelenlévő *mtppps*-sel és HCOONa-tal való reakciójában két domináns formában található meg a Ru(II). Az egyik a *transz*- $[\text{RuH}_2(\text{HCOO})(\text{mtppps})_3]^-$ ($\delta_{\text{H}} = -19,2$ ppm, $J[\text{H}_{1-2}-\text{P}] \sim 25$ Hz, $\delta_{\text{P(A)}} = 44,0$ ppm (s) és $\delta_{\text{P(B)}} = 79,2$ ppm (t)), a másik pedig a *transz*- $[\text{RuH}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{mtppps})_3]$ ($\delta_{\text{H}} = -17,7$ ppm, $\delta_{\text{P(A)}} = 44,0$ ppm (s) és $\delta_{\text{P(B)}} = 77,1$ ppm (t)). Ezeket a komplexeket már korábban kimutatták és részletesen jellemezték őket [61]. A vizsgált oldatok intenzív citromsárga színe megegyezik a katalitikus reakciók során alkalmazott reakcióelegy színével, továbbá a megfigyelt részecskék összetétele összhangban van a $[\text{P}]/[\text{Ru}] \geq 3$ esetekben tapasztalt magasabb katalitikus aktivitásokkal.

4.1.11. Feltételezett reakciómechanizmus

A 4.1.9. és 4.1.10. fejezetekben részletezett megfigyelések alapján felállítottam egy egyszerűsített reakciómechanizmust (4.1.11.1. ábra). A feltételezett katalitikusan aktív részecske, a *transz*-[RuH₂(H₂O)(mtpms)₃] komplexben található vízmolekula egyensúlyra vezető reakcióban aldehidre cserélődik. A koordinált aldehid belső hidrid-vándorlással alkoxiddá alakul, a termékként várt alkohol az alkoxid protonálódásával szabadul fel. Az ezt követő lépésben játszódik le a HCOO⁻ koordinációja, majd a katalitikusan aktív *transz*-[RuH₂(H₂O)(mtpms)₃] újraképződésével egyidőben a melléktermékként képződő HCO₃⁻ távozása. Az aldehidek hidrogénezési reakcióinak mechanizmusára már több hasonló feltételezés is megfogalmazódott [81-82]. A hidrofób alkoholok felszabadulása tisztán vizes oldatokban valószínűsíthetően egy lassabb lépés lehet a katalitikus ciklusban. Az egyfázisú rendszerek esetében ezen a ponton is szerepe lehet a szerves segédoldószernek a teljes reakció sebességének meghatározásában.



4.1.11.1. ábra: Feltételezett reakciómechanizmus a fahéjaldehid $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2] + n$ *mtppps* által katalizált, HCOO^- -ről végbemenő hidrogén-átviteli redukciójára

4.2. Aldehidek HCOONa-ról történő hidrogén-átviteli reakciói $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ katalizátorral

A fahéjaldehid $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2] + n \text{ mtppps}$ által katalizált, egyfázisú víz/*i*PrOH rendszerben HCOONa-ról végrehajtott hidrogén-átviteli reakciói során közel 45-szörös sebességnövekedést tapasztaltam a megfelelő kétfázisú rendszerrel összehasonlítva, miközben termékként kizárólag fahéjalkohol képződött (**4.1. fejezet**). A $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2] + n \text{ mtppps}$ katalizátorral elért eredmények hatására vizsgálni kezdtem a fahéjaldehid hidrogén-átviteli reakcióját $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3] + n \text{ mtppps}$ katalizátorral is.

4.2.1. Segédoldószer hatása a fahéjaldehid redukciójában

Segédoldószerként acetont, metanolt, etanolt, *i*PrOH-t, 2-etoxietanolt és glicerint alkalmaztam, majd kétfázisú rendszerben is megvizsgáltam a fahéjaldehid átalakítását $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3] + n \text{ mtppps}$ jelenlétében. A **4.2.1.1. táblázatnál** feltüntetett körülmények között az egyfázisú rendszerek mindvégig homogének voltak. A reakciók során kizárólag a C=C kötés telítése ment végbe, a karbonil-csoport nem redukálódott. A vizsgált segédoldószer közül a glicerinnel kivételével, $T = 30^\circ\text{C}$ hőmérsékleten és 1 óra reakció után 40 - 50% mértékben képződött a 3-fenilpropanal.

Összehasonlításként a segédoldószer nem tartalmazó, vizes-szerves kétfázisú rendszerben, az egyfázisú rendszerrel azonos körülmények között mindössze 6,3%-nyi 3-fenilpropanal képződött.

4.2.1.1. táblázat: 3-fenilpropanal képződése különböző segédoldószer jelenlétében

Segédoldószer	3-fenilpropanal (%)
aceton	49,8
metanol	46,3
etanol	40,6
<i>i</i> PrOH	41,0
2-etoxietanol	49,6
glicerin	23,3
nincs ^a	6,3

1,0 mmol fahéjaldehid; 0,01 mmol [RhCl(*mtp*pm)s]₃]; 0,07 mmol *mtp*pm)s;
6,0 mmol HCOONa;

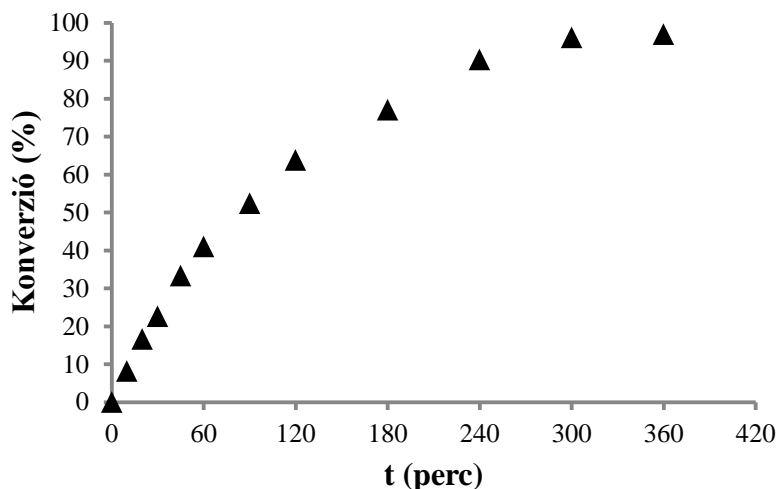
Oldószer: V_{víz} = 4,0 ml és V_{szerves oldószer} = 3,5 ml elegye, kivéve ^a: V_{víz} = 7,5 ml;

T = 30°C; t = 1 óra

A részletes vizsgálatok során az *i*PrOH-t alkalmaztam, egyrészt a többi vizsgált oldószerhez viszonyított előnyös tulajdonságai (viszonylag magas forráspont és kis illékonyság), másrészt a [{RuCl₂(*mtp*pm)s]₂} + *n* *mtp*pm)s által katalizált reakciókkal való összehasonlíthatóság miatt. Az *i*PrOH alkalmazása esetén, a táblázatnál megadott körülmények között, a hidrogén-átviteli reakcióra TOF = 41 h⁻¹ értéket határoztam meg. A két katalitikus rendszer nemcsak a szelektivitásban különbözött, de a termékképződés sebessége is jelentősen kisebb volt a [RhCl(*mtp*pm)s]₃] + *n* *mtp*pm)s rendszer esetén.

Ahogy az a **4.2.1.1. ábrán** is látható, a fahéjaldehid 6 óra alatt alakult át teljes mennyiségben 3-fenilpropanallá, ezzel szemben a

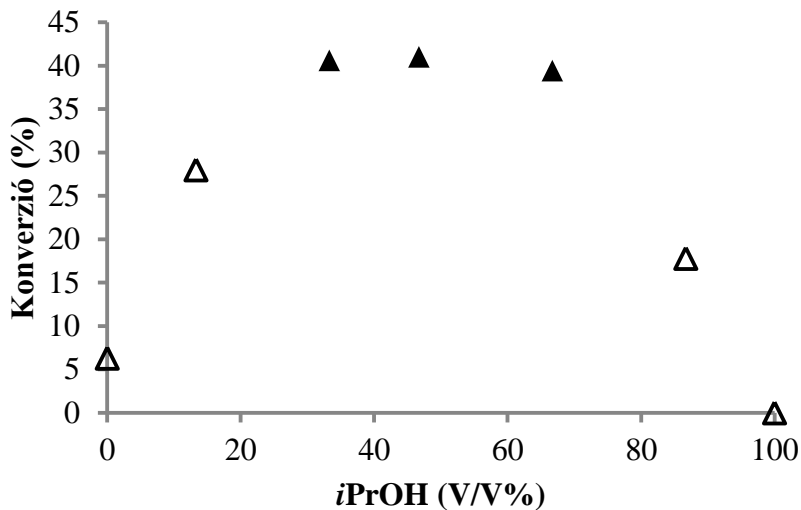
$[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2] + n \text{ mtppps}$ által katalizált reakcióban 2 óra alatt játszódott le teljes mértékben a fahéjalcohol képződése (**4.1.1. fejezet**).



4.2.1.1. ábra: A 3-fenilpropanal képződése az idő függvényében
1,0 mmol fahéjaldehyd; 0,01 mmol $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$; 0,07 mmol *mtppps*;
6,0 mmol HCOONa ;
 $V_{\text{v\acute{e}z}} = 4,0 \text{ ml}$; $V_{i\text{PrOH}} = 3,5 \text{ ml}$; $T = 30^\circ\text{C}$

4.2.2. Az oldószerkelet összetételének hatása a reakciósebességre

Az oldószerkelet összetételének változtatásával a fahéjaldehyd konverziója egy jellegzetes haranggörbe szerint változott, maximumot érve el a 25–70 (V/V)% *iPrOH* koncentrációtartományban (**4.2.2.1. ábra**). Ebben a tartományban a reakcióelegyek homogének voltak, azonban ≤ 20 (V/V)% *iPrOH* koncentrációtartományban a fahéjaldehyd, míg 80 (V/V)% *iPrOH* tartalom fölött a szilárd komponensek: a $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$, a *mtppps* és a HCOONa sem oldódtak fel teljes mértékben. A további vizsgálatokat 4,0 ml víz és 3,5 ml (46,6% V/V)% az *iPrOH* elegyében végeztem.



4.2.2.1. ábra: A víz/*i*PrOH arány hatása

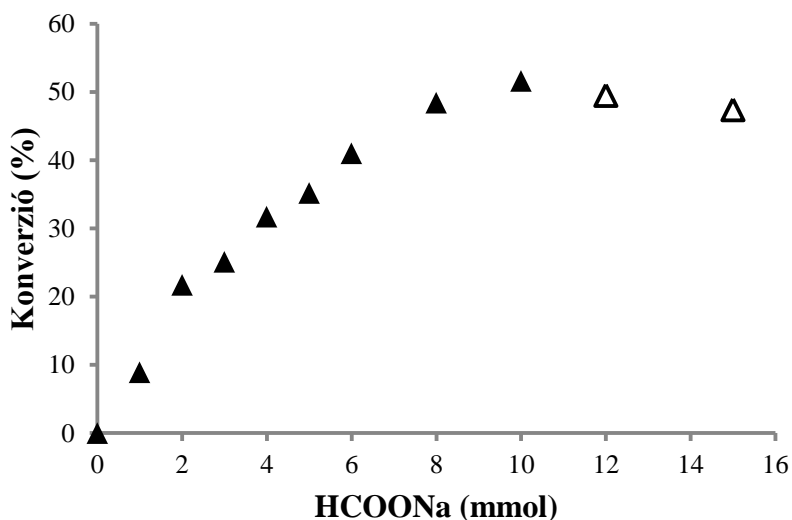
1,0 mmol fahéjaldehid; 0,01 mmol [RhCl(*mtp*ppms)₃]; 0,07 mmol *mtp*ppms;
6,0 mmol HCOONa;

$V_{\text{víz}} + V_{\text{iPrOH}} = 7,5 \text{ ml}$; $T = 30^\circ\text{C}$; $t = 1 \text{ óra}$

Hasonlóan a **4.1.3. fejezetben** leírt kísérletekhez a [RhCl(*mtp*ppms)₃] + *n mtp*ppms által katalizált reakció igényli a HCOONa-ot. Bázisként rendre NaHCO₃-ot, Na₂CO₃-ot és NaOH-ot alkalmazva a Rh-komplex jelenlétében sem játszódott le reakció, illetve acetone képződését sem sikerült kimutatni a reakcióelegyekből. Ebből arra a következtetésre jutottam, hogy az *i*PrOH ebben a katalitikus rendszerben sem viselkedik hidrogendonorként.

4.2.3. A HCOONa hatása a 3-fenilpropanal képződésére

A fahéjaldehid 1 óra reakcióidő után mért konverziói a HCOONa mennyiségének függvényében láthatóak a **4.2.3.1. ábrán**. A hidrogénforrás mennyiségének növelésével a konverzió maximumgörbe szerint változott, $[\text{HCOONa}]/[\text{Sz}] > 10$ aránynál kisózódás következett be, amely kétfázisú reakcióelegyet eredményezett. A kisózódás érintette a katalizátort is, ami a szerves fázis jellegzetes narancssárga színében nyilvánult meg, miközben a konverzió kismértékű csökkenése volt megfigyelhető. A további méréseket $n_{\text{HCOONa}}/n_{\text{szubsztrátum}} = 6:1$ aránynál végeztem a $\{[\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2]_2\} + n$ *mtppps* rendszerrel való könnyebb összehasonlíthatóság céljából.



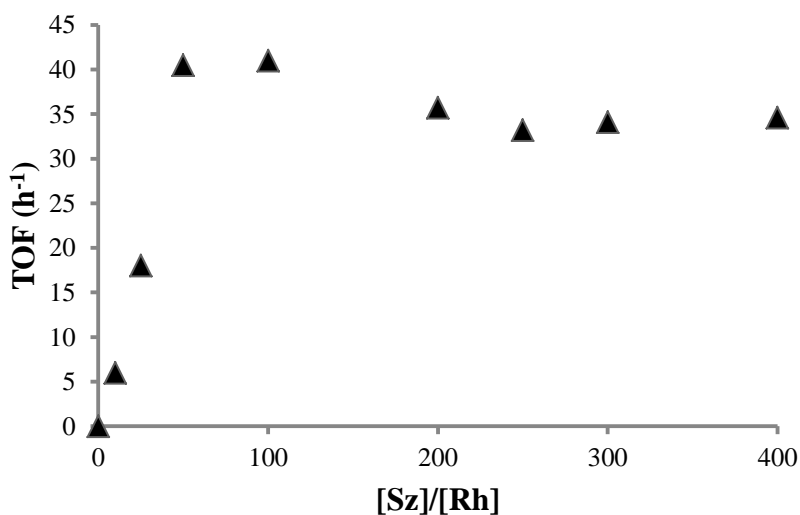
4.2.3.1. ábra: A HCOONa hatása a 3-fenilpropanal képződésére

1,0 mmol fahéjaldehid; 0,01 mmol $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$; 0,07 mmol *mtppps*;

$V_{\text{víz}} = 4,0$ ml; $V_{\text{iPrOH}} = 3,5$ ml; $T = 30^\circ\text{C}$; $t = 1$ óra

4.2.4. A szubsztrátum és a katalizátor arányának a reakciósebességre gyakorolt hatása

A [Sz]/[Rh] arány hatása a konverzió mértékére kettős (4.2.4.1. ábra). A reaktáns koncentrációjának növekedésével elviekben a reakciósebesség növekedése lenne várható, és ezt tapasztaltam kis aldehid-koncentrációk esetén. A szubsztrátum mennyiségének növelésével [Sz]/[Rh]>50 arány esetén azonban ki mértékű csökkenés tapasztalható az óránkénti katalitikus ciklusszám (TOF) értékekben. A szubsztrátum-inhibíció jól ismert jelenség az aldehidek hidrogén-átviteli reakcióiban [69-70], amelyet magam is észleltem a Ru(II)-katalizátorral végzett kísérletek során (4.1.6. fejezet).



4.2.4.1. ábra: A fahéjaldehid mennyiségének hatása a 3-fenilpropanal képződésére

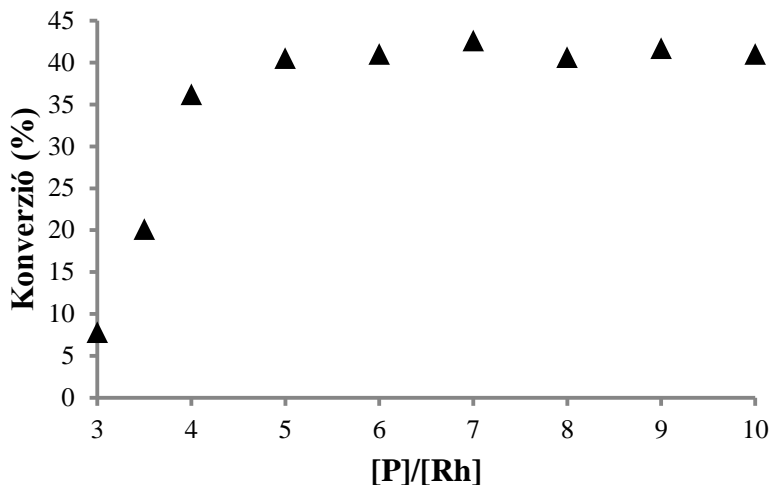
0,01 mmol [RhCl(*m*tp_pms)₃]; 0,07 mmol *m*tp_pms; 6,0 mmol HCOONa;

V_{víz} = 4,0 ml; V_{*i*PrOH} = 3,5 ml; T = 30°C; t = 1 óra

4.2.5. A foszfán és a katalizátor arányának hatása a telítési reakció sebességére

A Wilkinson-típusú Rh(I)-komplexek hidrogénezési reakciókban mutatott aktivitását hátrányosan befolyásolhatják a nagy feleslegben jelenlévő foszfán-ligandumok, ezért fontosnak tartottam vizsgálni a mtppps mennyiségének a 3-fenilpropanal képződésis sebességére gyakorolt hatását is. Ahogy az a **4.2.5.1. ábrán** is látható, a fahéjaldehid vizes közegben végrehajtott, HCOO⁻-ról történő hidrogén-átviteli reakciójában a konverzió mértéke növekszik egészen [P]/[Rh] = 5 arányig, majd a görbe telítésbe hajlik. A foszfán mennyiségének további növelésével a reakció sebessége nem változott. A foszfán-inhibíció elmaradására részleges magyarázattal szolgálhat, hogy a foszfán a szubsztrátummal foszfóniumsót képez (**4.1.7. fejezet**), és ennek eredményeként csökken a bemérthez képest a szabad foszfán mennyisége.

Feltételeztem, hogy a feleslegben jelenlévő foszfán a katalitikusan aktív hidrido-Rh-komplexek kialakulásához szükséges, ezért a szubsztrátum távollétében vizsgáltam a [RhCl(mtppps)₃] mtppps-sel és HCOO⁻-tal lejátszódó reakcióját, amelyre a **4.2.7. fejezetben** fogok részletesen kitérni.



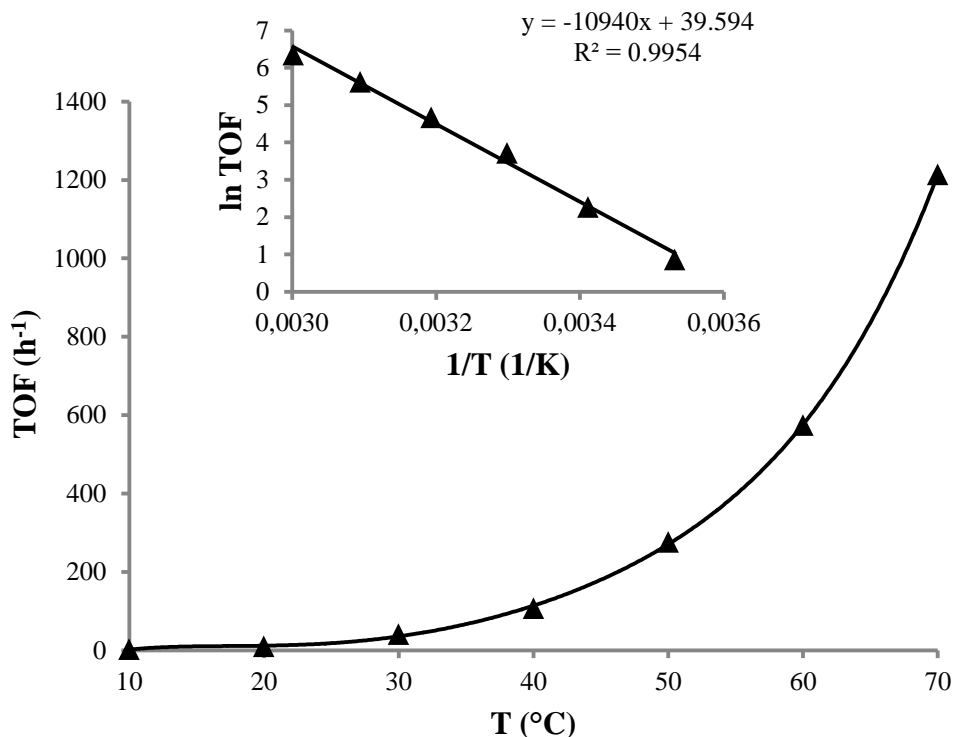
4.2.5.1. ábra: A [Rh]/[mtppps] arány hatása

1,0 mmol fahéjaldehid; 0,01 mmol $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$; 6,0 mmol HCOONa ;

$V_{\text{víz}} = 4,0$ ml; $V_{i\text{PrOH}} = 3,5$ ml; $T = 30^\circ\text{C}$; $t = 1$ óra

4.2.6. A 3-fenilpropanal képződésének függése a hőmérséklettől

A 3-fenilpropanal képződésének sebességét a hőmérséklet függvényében vizsgálva megállapítottam, hogy a hőmérséklet emelésével közel exponenciálisan nőtt a reakciósebesség (**4.2.6.1. ábra**). A reakció már 10°C -on is lejátszódott, $T = 30^\circ\text{C}$ hőmérsékleten az óránkénti katalitikus ciklusszám (TOF) 41 h^{-1} -nek adódott, $T = 50^\circ\text{C}$ -on már 276 h^{-1} , $T = 70^\circ\text{C}$ -on pedig 1214 h^{-1} értéket állapítottam meg. Összehasonlításképpen, Grosselin és munkatársai a fahéjaldehid kétfázisú hidrogénezése során, $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ katalizátort alkalmazva $\text{TOF} = 267 \text{ h}^{-1}$ értéket határoztak meg 80°C hőmérsékleten és 20 bar H_2 -nyomáson [53].



4.2.6.1. ábra: A hőmérséklet hatása a 3-fenilpropanal képződésének sebességére
 1,0 mmol fahéjaldehid; 0,01 mmol [RhCl(*mtp*ppms)₃]; 0,07 mmol *mtp*ppms;
 6,0 mmol HCOONa; V_{víz} = 4,0 ml; V_{*i*PrOH} = 3,5 ml

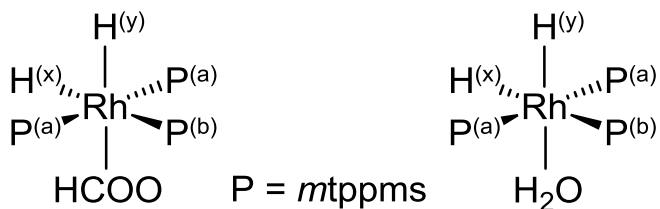
A különböző hőmérsékleteken mért TOF értékek alapján az Arrhenius összefüggés linearizált formáját használva meghatároztam a hidrogén-átviteli reakció látszólagos aktiválási energiáját. A kapott érték 91 kJ/mol-nak adódott, amely érték csak kis mértékben haladja meg a [{RuCl₂(*mtp*ppms)₂}]₂ esetén meghatározott 88 kJ/mol értéket (**4.1.8. fejezet**).

4.2.7. A katalitikusan aktív komplex vizsgálata multinukleáris NMR-módszerekkel

A katalitikusan aktív intermedierek kimutatása céljából ¹H- és ³¹P-NMR spektroszkópia segítségével vizsgáltam a [RhCl(*mtp*ppms)₃] és a HCOONa reakcióját víz/*i*PrOH 4,0/3,5 térfogatarányú elegyeiben. Standard lecsatolási

technikákat alkalmazva megállapítottam, hogy a $[\text{RhCl}(\text{mtpms})_3]$, a feloldódását követő néhány percen belül $\text{cisz-mer-}[\text{H}_2\text{Rh}(\text{HCOO})(\text{mtpms})_3]$ -má alakult át. Ezzel majdnem egy időben megjelentek egy másik intermedierhez tartozó jelek, amelyet $\text{cisz-mer-}[\text{H}_2\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})(\text{mtpms})_3]^+$ -ként azonosítottam (4.2.7.1. ábra). Ez utóbbi komplex jelintenzitásai növekedett az idő függvényében, miközben a formiáto-komplex jeleinek intenzitása folyamatosan csökkent.

Független gázvolumetriás vizsgálatokkal kimutattam, hogy szubsztrátum távollétében víz/*i*PrOH elegyekben a $[\text{RhCl}(\text{mtpms})_3]$ katalizálja a HCOO^- bomlását H_2 -re és HCO_3^- -ra, 70 h^{-1} óránkénti ciklusszám mellett, $T = 30^\circ\text{C}$ hőmérsékleten. Egy lehetséges módja a hidrido-komplexek képződésének a Cl^- -ionok lecserélődése HCOO^- -ionokra, amelyet követhet akár egy OH^- -ion nukleofil támadása a HCOO^- C-atomon, majd egy ezt követő átrendeződés vagy képződhet a HCOO^- katalitikus bomlásából származó H_2 oxidatív addíciójával. Savas oldatokban, Cl^- -ionok feleslegének jelenlétében, H_2 -atmoszféra alatt hidratált RhCl_3 és *mtppts* reakciójában $\text{cisz-mer-}[\text{H}_2\text{RhCl}(\text{mtppts})_3]$ képződését mutatta ki Larpent és Patin [83]. Hasonló körülmények mellett Joó és munkatársai $\text{cisz-mer-}[\text{H}_2\text{RhCl}(\text{mtpms})_3]$ képződését mutatták ki $[\text{RhCl}(\text{mtpms})_3]$ -ből kiindulva [84]. Mindkét tanulmányban kimutatták ^1H - és ^{31}P -NMR spektroszkópiás módszerrel $\text{cisz-fac-}[\text{H}_2\text{RhXP}_3]$ ($\text{X} = \text{Cl}^-$ vagy H_2O ; $\text{P} = \text{mtpms}$ vagy *mtppts*) képződését is [83-84].

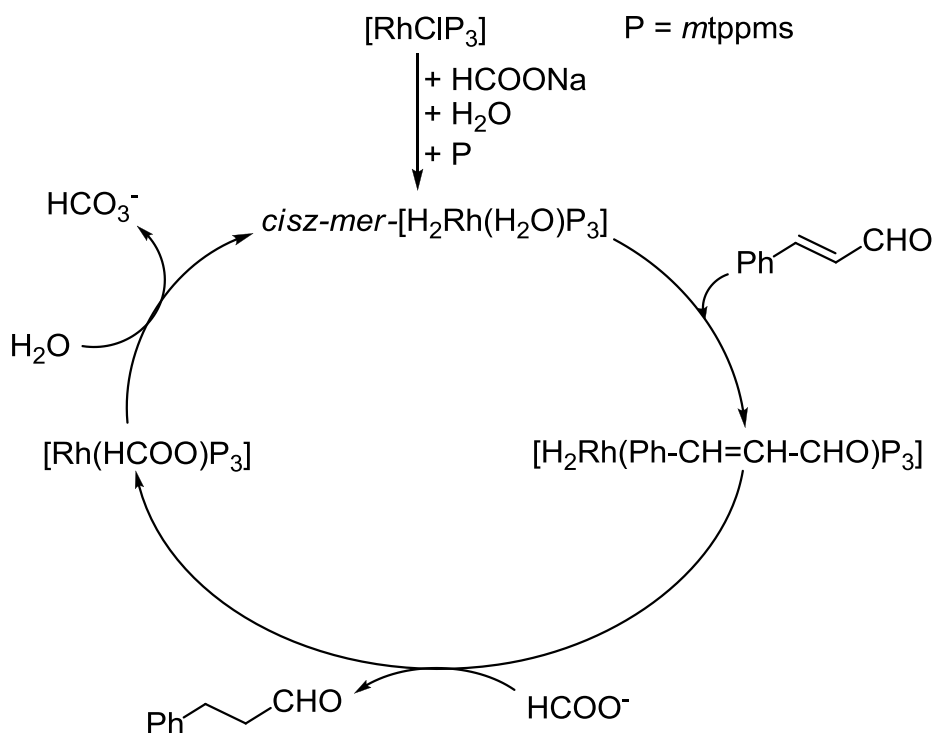


$\delta P^{(a)}$ /ppm	40.88 (m)	38.85 (m)
$\delta P^{(b)}$ /ppm	22.87 (m)	21.32 (m)
$\delta H^{(x)}$ /ppm	-9.97	-9.81
$\delta H^{(y)}$ /ppm	-19.69	-17.78
$\delta C^{(HCOO^-)}$ /ppm	173.8 (m)	
$J P^{(a)}H^{(x,y)}$ /Hz	14	12
$J P^{(b)}H^{(x,y)}$ /Hz	151.0	152.6
$J P^{(a)}P^{(b)}$ /Hz	19.2	18.4
$J P^{(a)}Rh$ /Hz	92.0	91.0
$J P^{(b)}Rh$ /Hz	114.7	114.4
$J H^{(x)}H^{(y)}$ /Hz	~10	~10

4.2.7.1. ábra: Rh(III)-dihidrido-komplexek szerkezete, 1H -, ^{31}P - és ^{13}C -NMR adatai

4.2.8. Feltételezett reakciómechanizmus

Ezen megfigyelések és a katalitikus reakciók kinetikai tulajdonságai alapján felállítottam egy valószínűsíthető katalitikus ciklust, amely a **4.2.8.1. ábrán** látható.



4.2.8.1.ábra: Feltételezett mechanizmus a fahéjaldehid $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ által katalizált, vizes közegben HCOONa -ról végzett hidrogén-átviteli reakciójára

A feltételezett mechanizmus alapján a fahéjaldehid a $\text{C}=\text{C}$ kötésen keresztül koordinálódik a víz helyére a $\text{cis-mer-}[\text{H}_2\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})(\text{mtppps})_3]^+$ komplexben. A 3-fenilpropanal reaktív eliminációjával és a HCOO^- koordinációjával $[\text{Rh}(\text{HCOO})(\text{mtppps})_3]$ képződik, amelyből belső redoxi-reakciók során visszaalakul a $\text{cis-mer-}[\text{H}_2\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})(\text{mtppps})_3]$. Habár számos kisebb részlet még finomításra vár, a feltételezett mechanizmussal összhangban van az NMR-vizsgálatokban is kimutatott $\text{cis-mer-}[\text{H}_2\text{Rh}(\text{HCOO})(\text{mtppps})_3]$ és a $[\text{H}_2\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})(\text{mtppps})_3]^+$ komplexek jelenléte. Továbbá a feltételezett mechanizmust támasztják alá a megfigyelt kinetikai jelenségek, mint például a reakciósebesség növekedése a HCOO^-

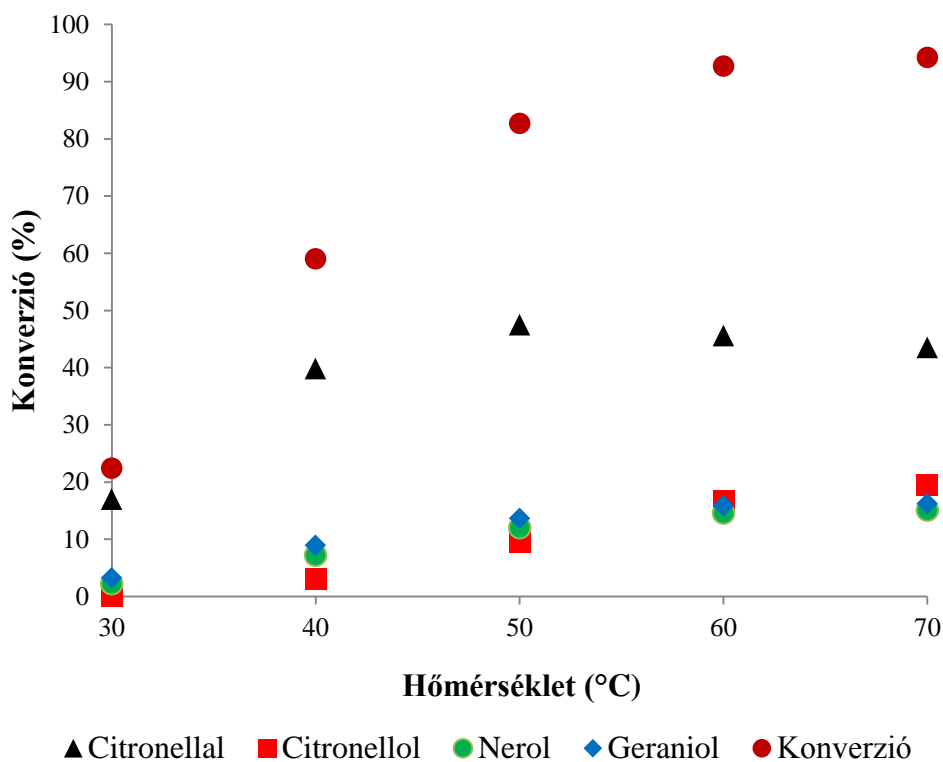
koncentrációjának növelésével (**4.2.4.1. ábra**), vagy mint a foszfán-inhibíció hiánya (**4.2.6.1. ábra**).

Az *i*PrOH sebességnövelő hatása legnagyobb részben feltételezhetően abban nyilvánul meg, hogy elősegíti az aldehidek feloldódását a vizes fázisban. Ahogy arra a **4.1.9. fejezetben** is rámutattam, a 4,0 ml víz és 3,5 ml *i*PrOH elegyében 1 mmol fahéjaldehidet tartalmazó homogén oldatban az aldehid-koncentráció 12,4-szer magasabb, mint tisztán vizes közegben. Ez a koncentráció megfelel a $[S_z]/[K] = 100$ aránynak, amelynél már a TOF telítési értékét éri el (**4.2.5.1. ábra**). Említést érdemel, hogy a reakcióelegyek már 20 (V/V)% *i*PrOH koncentrációnál homogének voltak, a fahéjaldehid konverziója jelentős mértékben nőtt az *i*PrOH/víz arány növelésével (28%-ról 41%-ra, lásd **4.2.2.1. ábra**) és maximumgörbe szerint változott (25 és 70 (V/V%) *i*PrOH koncentrációtartományban plató alakult ki).

Az *i*PrOH reakciósebességre gyakorolt hatása a $[RhCl(mtppps)_3]$ által katalizált reakcióban kisebb, mint amit a $[RuCl_2(mtppps)_2]_2$ esetében tapasztaltam (**4.1.9. fejezet**). A sebességnövekedés mértéke 6,5-szeres, ami legnagyobb mértékben a szubsztrátum vizes oldatba vitelének a következménye. További sebességnövelő tényező lehet még a víz/*i*PrOH oldószeranyag szerkezetének változása az oldószeranyag összetételének megváltozásával. Például a víz/*i*PrOH elegy viszkozitása jelentős mértékben változik az összetétellel és maximumot mutat 61 (V/V)% *i*PrOH koncentrációnál az intra- és intermolekuláris H-kötés-rendszer átrendeződése miatt [**85-86**], továbbá a *i*PrOH hatással lehet az aldehid- és vízmolekulák között fellépő H-kötések erősségére is.

4.2.9. Citrál hidrogénezése

A fahéjaldehid hidrogén-átviteli reakciójában tapasztalt nagy katalitikus aktivitás hatására kipróbáltam egy ipari szempontból fontos reakció, a citrál szelektív hidrogénezését (4.1.9.1. ábra). Az eredmények a 4.2.9.1. ábrán láthatóak.



4.2.9.1. ábra: Citrál hidrogénezése HCOONa-ról történő hidrogén-átvitellel víz/*i*PrOH elegyben, $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ katalizátor alkalmazásával
1,0 mmol citrál; 0,01 mmol $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$; 0,07 mmol *mtppps*; 6,0 mmol HCOONa;
 $V_{\text{víz}} = 4,0 \text{ ml}$; $V_{i\text{PrOH}} = 3,5 \text{ ml}$; $t = 1 \text{ óra}$

A reakció fő terméke a citronellal volt, amely a geranial és a neral aktivált C=C kötésének hidrogénezésével képződött. $T = 30^{\circ}\text{C}$ hőmérsékleten 22% az átalakulás mértéke. A reakció azonban csak kis mértékben volt szelektív a fő terméként képződő citronellalra nézve, amely a képződött termékek 76%-át tette ki. Melléktermékként a karbonil-csoport redukciójával a megfelelő telítetlen alkoholok (geraniol és nerol) képződtek. A hőmérséklet emelésével a szelektivitás tovább romlott, a citronellal közel 50%-át adta a termékeknek $T = 70^{\circ}\text{C}$ -on. Ugyanakkor a geraniol és nerol 16%, illetve 15%-ban képződött ezen a hőmérsékleten. A citronellal képződését csak 40°C -tól figyeltem meg, amely 70°C hőmérsékleten már mintegy 20%-ban képződött. Az izolált C=C kötés hidrogénezése egyáltalán nem ment végbe a vizsgált hőmérséklet-tartományban. Az itt tapasztalt C=C/C=O szelektivitás jelentős mértékben eltért a fahéjaldehid esetében tapasztaltaktól, amelyben szerepet játszhatott a citrálban található olefinkötések nagyobb mértékű szubsztituáltsága is.

Külön kísérletben a citronellal víz/*i*PrOH elegyben 19 %-os konverzióval citronellollá hidrogénezhető, de vizes-szerves kétfázisú rendszerben ugyanilyen körülmények között egyáltalán nem reagál.

4.2.10. Telített aldehidek redukciója

Habár a fahéjaldehid $[\text{RhCl}(\text{mtpms})_3] + n \text{ mtpms}$ katalizátor jelenlétében végzett hidrogén-átviteli reakciója szelektívnek bizonyult a telített aldehid, a 3-fenilpropanal képződésének irányában, hosszabb reakcióidők és nagyobb hőmérsékletek esetén a 3-fenilpropanal 3-fenilpropanollá redukálódott. A reakció azonban lassan megy végbe ($T = 50^{\circ}\text{C}$ hőmérsékleten, 1 óra reakcióidő után 11,9% volt a konverzió). Ezen tapasztalatok alapján más telített aldehidek redukcióját is vizsgáltam ebben a

rendszerben. Különböző aldehideket alkalmazva összehasonlítottam a $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3] + n \text{ mtppps}$ katalizátorra optimalizált egyfázisú, és az ezzel megegyező körülményeket alkalmazó vizes-szerves kétfázisú rendszer hatékonyságát. Ahogy az a **4.2.10.1. táblázatban** látható, a vizsgált aldehidek közül (a 2-fluorbenzaldehyd kivételével) az egyfázisú rendszer hatékonyabban katalizálja a karbonil-csoport redukcióját a megfelelő alkoholokká.

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

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

1,0 mmol szubsztrátum; 0,01 mmol $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$; 0,07 mmol *mtppps*;

6,0 mmol HCOONa; T = 50°C; t = 1 óra

a, $V_{\text{víz}} = 4,0 \text{ ml} + V_{i\text{PrOH}} = 3,5 \text{ ml}$

b, $V_{\text{víz}} = 7,5 \text{ ml}$

Feltételezésem szerint a karbonil-csoport redukciója során a szubsztrátum nem koordinálódik előzőleg a fématomhoz, hanem a *cisz-mer*-[H₂RhX(*mtp*pms)₃] (X = HCOO⁻ vagy H₂O) komplexről hidrid-átmenet megy végbe az aldehid karbonil-O atomjára, amelynek során hidroxialkil-Rh intermedierek képződnek. Az intermedier protonálódását, majd HCOO⁻-tal lejátszódó redoxi-reakcióját követően visszaalakul a *cisz-mer*-[H₂RhX(*mtp*pms)₃]. Ez a feltételezés hasonló a Basset és munkatársai által feltételezett mechanizmushoz, magyarázattal szolgálva a propanal Ru(II)-*mtp*pts által katalizált hidrogénezése során, különböző kationok jelenlétében tapasztalt jelentős mértékű sebességnövekedésre [81-82].

4.3. Fahéjaldehid redukciója HCO_3^- jelenlétében

4.3.1. A HCO_3^- hatása a fahéjaldehid redukció

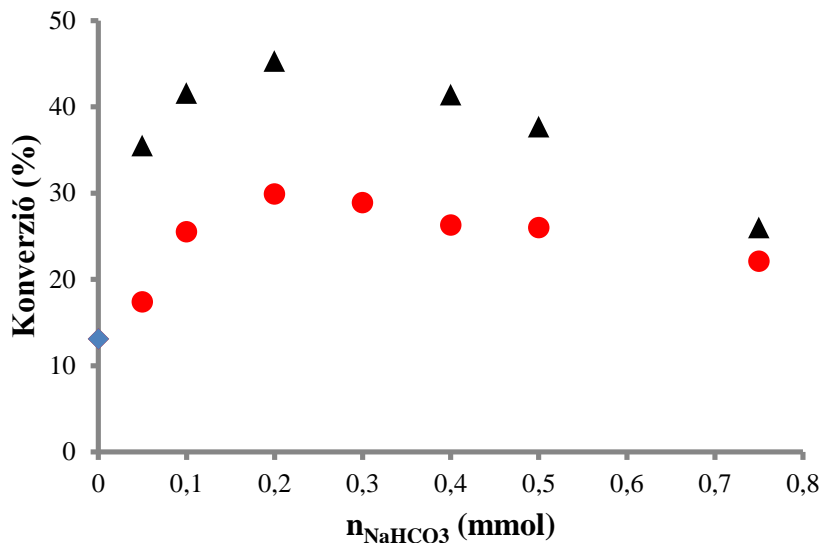
A $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2] + n \text{ mtppps}$ által katalizált, HCOO^- -ról végbemenő hidrogén-átviteli reakciók „melléktermékeként” HCO_3^- képződik. Ugyanez a katalizátor azonban H_2 jelenlétében képes a HCO_3^- -ot HCOO^- -tá redukálni (**2.8.2. egyenlet**), ahogy erre már a **2.8. fejezetben** is utaltam. Felvetődött a kérdés, hogy a HCOO^- -ról történő hidrogén-átviteli reakció kivitelezhető-e úgy, hogy a HCO_3^- -t hidrogénezzük a hidrogénforrásként szolgáló HCOO^- -ionná? Ebben az összeállításban a katalizátor „kettős szerephez” jut. Egyrészt katalizálja a HCO_3^- hidrogénezését, másrészt viszont a képződő HCOO^- , mint hidrogénforrás jelenlétében az α,β -telítetlen vegyületek redukcióját is (**1.1. ábra**).

Tekintve, hogy a $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2] + n \text{ mtppps}$ katalizátor elősegíti a fahéjaldehid fahéjalkohollá való hidrogénezését [**58, 63, 87**], azt vizsgáltam, hogy a HCO_3^- jelenléte befolyásolja-e ennek a reakciónak a lefolyását. Egy óra alatt a 7,5 ml 0,2 M foszfátpufferben (pH = 8,3) oldott 0,4 mmol fahéjaldehid 13,1%-t alakítottam át fahéjalkohollá 1 bar H_2 nyomáson és $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ hőmérsékleten. A reakciót puffer helyett különböző koncentrációjú NaHCO_3 oldatokban is elvégeztem (a pH ezekben az oldatokban is 8,3), és a konverzió maximum görbe szerint változott. A legnagyobb értéket, 29,9%-t a 0,2 mmol NaHCO_3 -t tartalmazó oldatban ($n(\text{NaHCO}_3)/n(\text{Ru}) = 20$) mértem, a só mennyiségének további növelésével a konverzió kismértékű csökkenését tapasztaltam. Ezekben a kísérletekben a reaktánsok közül a H_2 volt a legutolsó hozzáadott komponens, míg egy másik

kísérlet-sorozatban a fahéjaldehid. Ezt csak azután juttattam be a rendszerbe, amikor a katalizátor jelenlétében 10 percig előhidrogéneztem a NaHCO_3 -oldatot. A két görbe hasonló lefutású, de az utóbbi sorozatban a 0,2 mmol NaHCO_3 mennyiségnél elért konverzió 45,3% (**4.3.1.1. ábra**).

A fő termék minden NaHCO_3 -koncentrációnál, az előhidrogénezett és az előhidrogénezés nélküli kísérletekben egyaránt a fahéjalkohol volt, miközben a telített aldehid maximális konverziója egyik esetben sem érte el a 2,5%-ot.

A fahéjaldehid redukcióját egyfázisú víz/*i*PrOH rendszerben is elvégeztem. Azonban 4,0 ml víz és 3,5 ml *i*PrOH elegyében csak 10,1% konverziót értem el 0,2 mmol NaHCO_3 jelenlétében (termékek: 6,6% fahéjalkohol + 4,5% 3-fenilpropanal) a kétfázisú rendszerrel azonos körülményeket alkalmazva (**4.3.1.1. ábra**). Az egyfázisú rendszerben tapasztalt, kisebb mértékű szelektivitás és konverzió miatt a továbbiakban a kétfázisú reakciók vizsgálatát helyeztem előtérbe.



4.3.1.1. ábra: Fahéjaldehid hidrogénezése NaHCO_3 mennyiségének függvényében és a NaHCO_3 előhidrogénezésének hatása

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

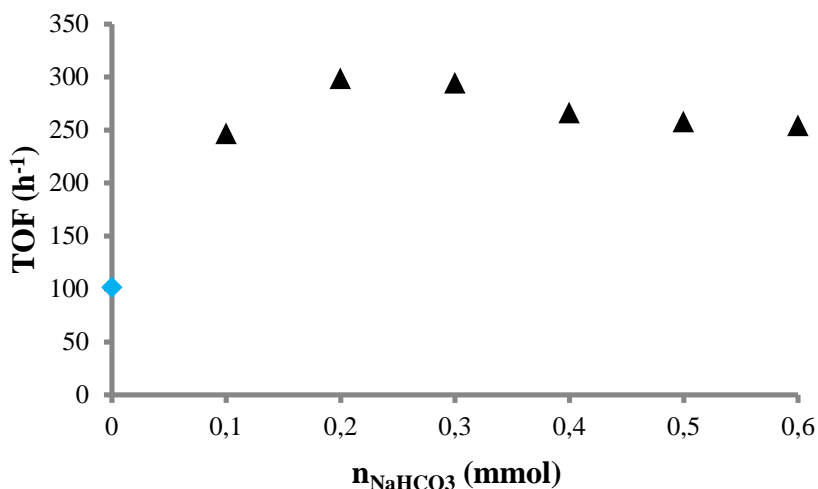
$V_{\text{viz}} = 7,5$ ml; $p(\text{H}_2) = 1$ bar; $T = 50^\circ\text{C}$; $t = 1$ óra

Szimbólumok: ● előhidrogénezés nélkül; ▲ NaHCO_3 10 percig előhidrogénezve;

◆ NaHCO_3 távollétében a reakció 7,5 ml 0,2 M foszfátpufferben lett kivitelezve, $\text{pH} = 8,3$

4.3.2. Kísérletek $p(\text{H}_2) > 1$ nyomáson

Vizsgáltam a NaHCO_3 hatását 10 bar H_2 -nyomáson is. A NaHCO_3 ebben az esetben is gyorsította a fahéjaldehid hidrogénezési reakcióját. A legmagasabb óránkénti katalitikus ciklusszám (TOF) 299 h^{-1} -nak adódott $n(\text{NaHCO}_3)/n(\text{Ru}) = 40$ aránynál, szemben a NaHCO_3 távollétében meghatározott $\text{TOF} = 102 \text{ h}^{-1}$ értékkel. Ezen a nyomáson a hidrogénezési reakció teljes mértékben szelektív volt a fahéjalkohol képződésére.



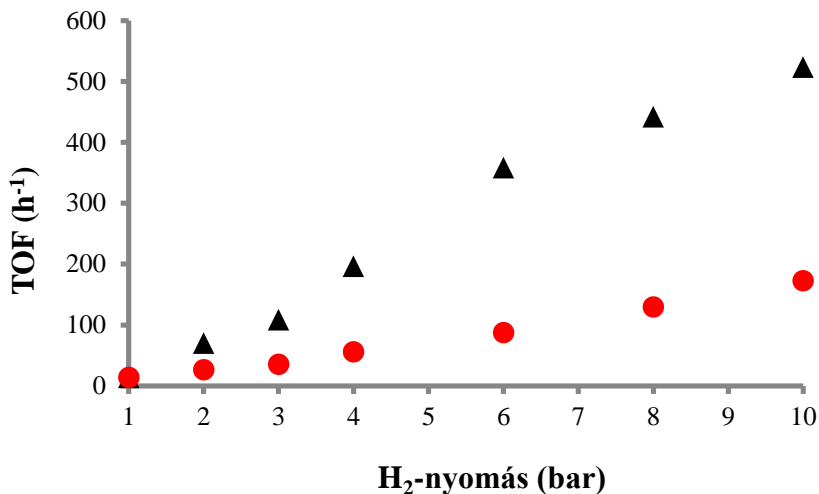
4.3.2.1. ábra: Fahéjaldehid hidrogénezése NaHCO_3 mennyiségének függvényében 10 bar H_2 -nyomáson

1,0 mmol fahéjaldehid; 0,0025 mmol $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtpms})_2\}_2]$; 0,04 mmol *mtpms*;

$V_{\text{víz}} = 7,5$ ml; $p(\text{H}_2) = 10$ bar; $T = 40$ °C; $t = 20$ perc

♦ NaHCO_3 távollétében a reakció 7,5 ml 0,2 M foszfátpufferben lett kivitelezve, $\text{pH} = 8,3$

A fahéjaldehid hidrogénezési reakciójának óránkénti katalitikus ciklusszámait a H_2 -nyomás függvényében vizsgálva, a NaHCO_3 jelenlétében végzett reakciók esetén sokkal jelentősebb mértékű emelkedést tapasztaltam, szemben a NaHCO_3 távollétében végzett reakciókkal. Utóbbi esetben a reakciókat 0,2 M foszfátpufferben ($\text{pH} = 8,3$) hajtottam végre, ahol a pH megegyezik a NaHCO_3 -oldatokban meghatározott pH -értékekkel (**4.3.2.2. ábra**).



4.3.2.2. ábra: Fahéjaldehid hidrogénezése a H₂-nyomás függvényében, NaHCO₃ jelen- és távollétében

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

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

Vizes fázis: ● 0,2 M foszfátpuffer, pH = 8,30; ▲ 13,3 mM NaHCO₃-oldat

4.3.3. A *mtppps* mennyiségének hatása

Feleslegben hozzáadott *mtppps* növekvő mennyiségeivel a konverzió egyre nagyobb lett 10 bar H₂-nyomáson (**4.3.3.1. táblázat**), amely arra utalhat, hogy a katalitikusan aktív Ru(II)-komplex több mint 2 foszfán ligandumot tartalmaz.

4.3.3.1. táblázat: A hozzáadott foszfán mennyiségének hatása a fahéjaldehid $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ (**1**) által katalizált hidrogénezési reakciójában

$[\text{mtppps}]/[\mathbf{1}]$	TOF (h^{-1})	Konverzió ^a (%)
0	68	8,5 ^b
2	131	16,4
6	190	23,8
12	293	36,6
16	398	49,7

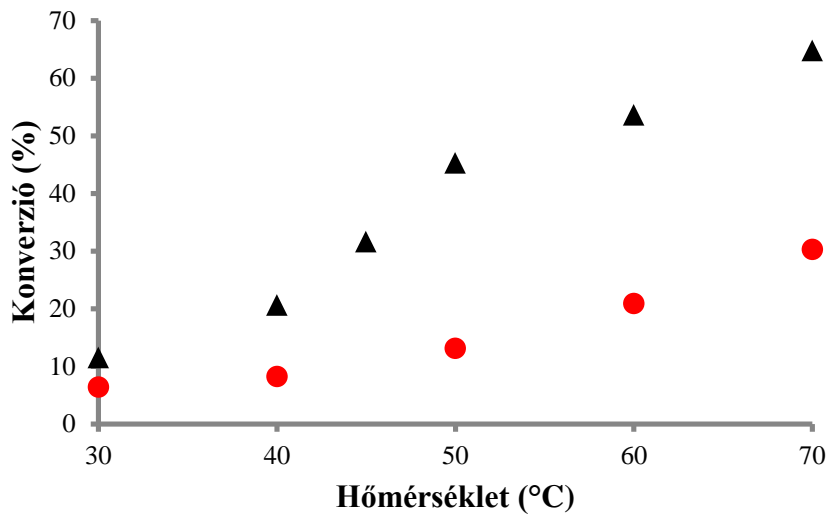
1,0 mmol fahéjaldehid; 0,0025 mmol $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$; 0,2 mmol NaHCO_3 ;

$V_{\text{viz}} = 7,5$ ml; $p(\text{H}_2) = 10$ bar; $T = 50^\circ\text{C}$; $t = 15$ perc

^aFahéjalkohol a kizárólagos termék, kivéve ^b:5,4% fahéjalkohol + 3,1% 3-fenilpropanal.

4.3.4. A hőmérséklet hatása

A NaHCO_3 sebességnövelő hatása a fahéjaldehid hidrogénezési reakciójának hőmérsékletfüggésén is megfigyelhető. A **4.3.4.1. ábrán** feltüntetett körülmények mellett, NaHCO_3 jelenlétében a konverzió mértéke 65% volt, szemben a NaHCO_3 -mentes rendszerben tapasztalt 30% konverzióval. A termékek között a fahéjalkohol mennyisége volt meghatározó, miközben a 3-fenilpropanal és a 3-fenilpropanol mennyisége nem érte el az 5,5%-ot (**4.3.3.1. táblázat**).



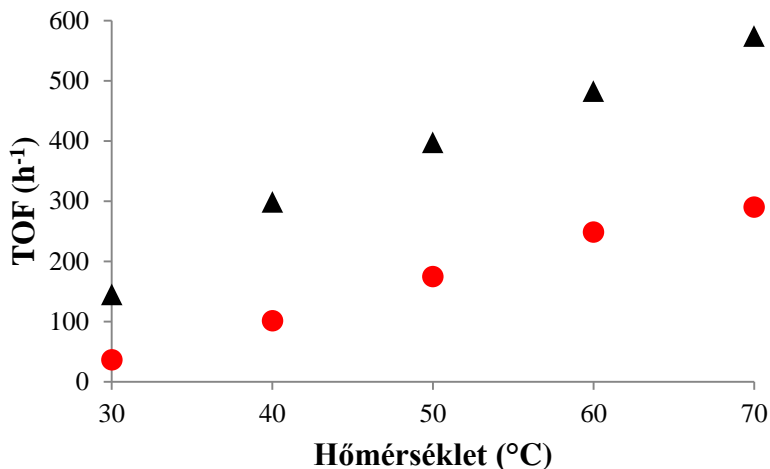
4.3.4.1. ábra: Fahéjaldehid hidrogénezési reakciójának hőmérsékletfüggése, NaHCO₃ jelen-, illetve távollétében

0,4 mmol fahéjaldehid; 0,005 mmol [$\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2$]₂; 0,08 mmol *mtppps*;

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

Vizes fázis: ● 0,2 M foszfátpuffer, pH = 8,30; ▲ 26,7 mM NaHCO₃-oldat

Hasonló módon, 10 bar H₂-nyomáson a hidrogénezési reakció sebessége a vizsgált hőmérséklet-tartományban számottevően magasabb volt NaHCO₃ jelenlétében, mint az azonos pH-értékre állított, 0,2 M foszfát pufferoldatokban (4.3.4.2. ábra).



4.3.4.2. ábra: A NaHCO₃ hatása a fahéjaldehid hidrogénezési reakciójára 10 bar H₂-nyomáson

1,0 mmol fahéjaldehid; 0,0025 mmol [{RuCl₂(mtppps)₂]₂}; 0,04 mmol mtppps;

V_{vizes fázis} = 7,5 ml; T = 50°C; t = 1 óra

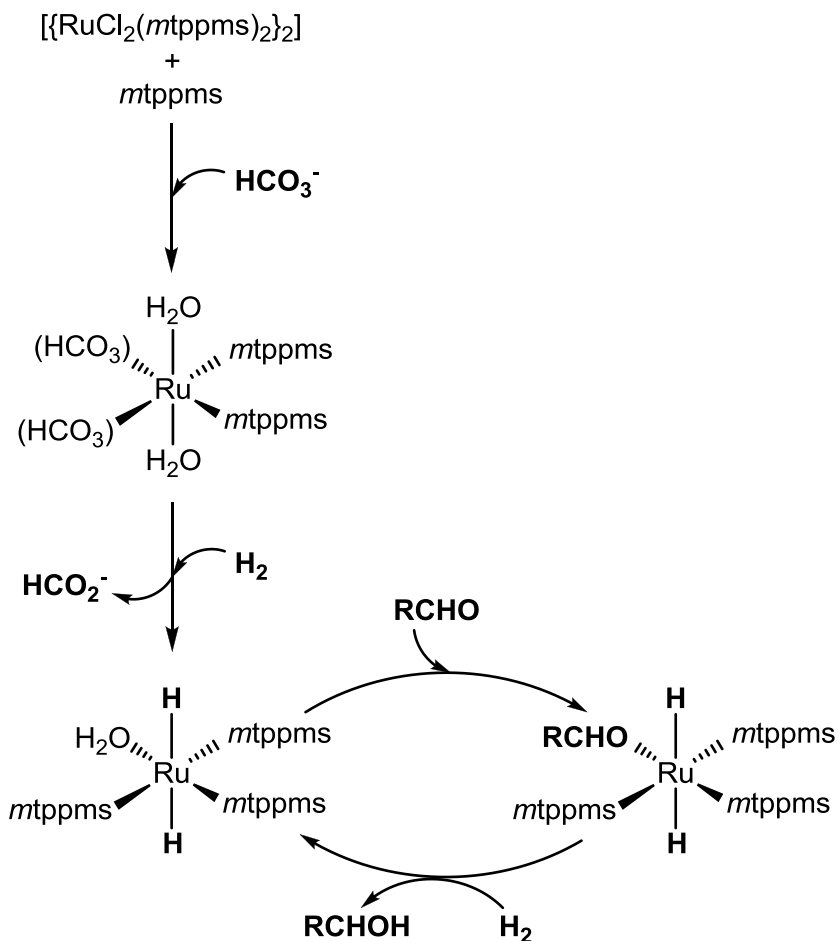
Vizes fázis: ● 0,2 M foszfátpuffer, pH = 8,30; ▲ 26,7 mM NaHCO₃-oldat.

4.3.5. A katalitikusan aktív komplex vizsgálata multinukleáris NMR-módszerekkel és a feltételezett reakciómechanizmus

A fahéjaldehid hidrogénezési reakciói mellett multinukleáris NMR vizsgálatokat is végeztem, hogy kövessem a [{RuCl₂(mtppps)₂]₂ reakcióit a hidrogénezési folyamat körülményei között. Az NMR-minták összetétele a következő volt: 0,01 mmol [{RuCl₂(mtppps)₂]₂}; 0,042 mmol mtppps; 0,4 mmol NaH¹³CO₃; 0,5 ml víz; 0,1 ml MeOD; p(H₂) = 1 bar; szobahőmérséklet. H₂ távollétében a [{RuCl₂(mtppps)₂]₂ a H¹³CO₃⁻-tal reakcióba lépve a jól ismert [75], monomer [Ru(H₂O)₂(H¹³CO₃)₂(mtppps)₂] komplex jelei látszódtak az NMR-spektrumban (4.3.5.1. ábra). A δ = 167,3 ppm kémiai eltolódásnál megfigyelhető ¹³C-NMR széles triplétt jel mutatja a koordinált H¹³CO₃⁻ jelenlétét (a nem koordinált H¹³CO₃⁻ δ = 161,1 ppm

kémiai eltolódásnál jelentkeznek). A ^{31}P -NMR spektrumban pedig egy széles szinglet jel található $\delta = 51,0$ ppm kémiai eltolódásnál. Az oldatot H_2 -nel reagáltatva szabad $\text{H}^{13}\text{COO}^-$ (^{13}C -NMR: $\delta = 170,7$ ppm (s)) és *transz*- $[\text{Ru}(\text{H})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{mtppps})_3]$ jelei detektálhatók. Az utóbbinak az adatait már a **4.1.8.1. ábrán** bemutattam. Ehhez az oldathoz fahéjaldehidet adva, az NMR jelek eltolódása figyelhető meg, de a jelek alakja és multiplicitása változatlan marad (^1H -NMR: $\delta = -18,7$ ppm (br), ^{31}P -NMR: $\delta = 46,4$ ppm (br, d) és $79,0$ ppm (br, t)). Feltételezésem szerint a *transz*- $[\text{Ru}(\text{H})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{mtppps})_3]$ és a fahéjaldehid reakciójában *transz*- $[\text{Ru}(\text{H})_2(\text{RCHO})(\text{mtppps})_3]$ képződik. A *transz*- $[\text{Ru}(\text{H})_2(\text{RCHO})(\text{mtppps})_3]$ komplexben végbemenő hidrid-vándorlással, majd H_2 -nel és vízzel való reakciót követően, fahéjalkohol képződése mellett újraképződik a katalitikusan aktív *transz*- $[\text{Ru}(\text{H})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{mtppps})_3]$ komplex.

Ezen multinukleáris NMR adatok, valamint a katalitikus reakciókban tapasztaltak alapján a **4.3.5.1. ábrán** látható javaslatot tettem a reakciómechanizmusra.



4.3.5.1. ábra: Javasolt mechanizmus a fahéjaldehid $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2] + \text{mtppps}$ által katalizált vizes közegben lejátszódó hidrogénezési reakciójára, katalitikus mennyiségű NaHCO_3 jelenlétében.

Fontos megemlíteni, hogy a $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ és mtppps H_2 -nel való reakciója HCO_2^- vagy HCO_3^- távollétében *cisz-fac*- $[\text{Ru}(\text{H})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{mtppps})_3]$ komplexet képez, amely nagyon különböző NMR spektrumokkal rendelkezik (^1H -NMR: $\delta = -10,4$ ppm (dt, $^2J_{\text{HP}} = 39$ és 34 Hz), és ^{31}P -NMR: $\delta = 42,0$ ppm (br) and $58,0$ ppm (br), de ezek a jelek nem láthatóak NaHCO_3 jelenlétében).

A javasolt mechanizmus lehetővé teszi a fahéjaldehid NaHCO_3 jelenlétében végzett hidrogénezési reakciók eredményeinek magyarázatát. A

NaHCO₃ HCOO⁻-tá redukálódik, miközben *transz*-[Ru(H)₂(H₂O)(mtpms)₃] képződik. Ez a komplex valószínűsíthetően hatékonyabban katalizálja az aldehidek hidrogénezési reakcióját, köszönhetően a *transz* helyzetű hidrid ligandumok esetén fellépő erős *transz*-effektusnak, amely elősegítheti az egyik hidrid ligandum vándorlását a koordinált fahéjaldehidhez. Továbbá feltételezhető, hogy a H₂ mellett a HCOO⁻-nak is fontos szerepe lehet a *transz*-[Ru(H)₂(H₂O)(mtpms)₃] újraképződésében a termékképződési lépés során. Ez összhangban lenne a *transz*-[Ru(H)₂(H₂O)(mtpms)₃] HCOO⁻ híg vizes oldataiban való képződésével. A [{RuCl₂(mtpms)₂]₂}-t, mtpms-t és NaHCO₃-ot tartalmazó reakcióelegy szubsztrátum távollétében végzett előhidrogénezése során tapasztalt előnyös hatásra is magyarázatot kínál a javasolt mechanizmus, mivel így már ebben az oldatban kialakul a *transz*-[Ru(H)₂(H₂O)(mtpms)₃] és a HCOO⁻. Végezetül a [{RuCl₂(mtpms)₂]₂ mellett alkalmazott ligandum felesleg előnyös hatását is megmagyarázza a felvázolt mechanizmus, ugyanis a javasolt katalitikus ciklusban szereplő *transz*-[Ru(H)₂(H₂O)(mtpms)₃] és *transz*-[Ru(H)₂(RCHO)(mtpms)₃] komplexekben egyaránt 3 mtpms ligandum található.

A HCO₃⁻-ből képződő HCOO⁻ sebességnövelő hatását igazolja az is, hogy NaHCO₃ helyett HCOONa-ot alkalmazva még nagyobb konverziókat határoztam meg a fahéjaldehid [{RuCl₂(mtpms)₂]₂ + mtpms által katalizált hidrogénezési reakciójában (**4.3.5.1. táblázat**).

4.3.5.1. táblázat: A HCOONa és NaHCO₃ konverzióra gyakorolt hatásának összehasonlítása a fahéjaldehid [$\{\text{RuCl}_2(\text{mtpms})_2\}_2$] + mtpms által katalizált hidrogénezési reakciójára

Promotor	T (°C)	Termékek (%)		
		Fahéjalkohol	3-Fenilpropanal	3-Fenilpropanol
HCOONa	60	70,0	2,6	2,6
NaHCO ₃	60	49,0	3,3	0
nincs ^a	60	20,9	0	0
HCOONa	70	80,5	1,7	7,1
NaHCO ₃	70	54,5	5,4	0
nincs ^a	70	30,3	2,4	1,9

1,0 mmol fahéjaldehid; 0,005 mmol [$\{\text{RuCl}_2(\text{mtpms})_2\}_2$]; 0,08 mmol mtpms;
 $n(\text{HCOONa}) = n(\text{NaHCO}_3) = 0,2$ mmol; $V(\text{H}_2\text{O}$ vagy ^a0,2 M foszfátpuffer) = 7,5 ml;
 $p(\text{H}_2) = 1$ bar, $t = 1$ óra, 10 perc előhidrogénezés a fahéjaldehid hozzáadása előtt

A vizsgált hőmérsékleten a HCOONa hatékonyabban növelte a fahéjaldehid [$\{\text{RuCl}_2(\text{mtpms})_2\}_2$] + mtpms által katalizált hidrogénezési reakciójának sebességét, azonban a nagyobb konverzió mellett a szelektivitás kismértékű csökkenése figyelhető meg.

5. Összefoglalás

Doktori értekezésem első részében a fahéjaldehid, mint modellvegyület egyfázisú víz/*i*PrOH elegyben, HCOONa-ról végrehajtott hidrogén-átviteli reakcióit vizsgáltam, katalizátorként [$\{\text{RuCl}_2(\text{mtpms})_2\}_2$] + *n* *mtpms*, illetve [$\text{RhCl}(\text{mtpms})_3$] + *n* *mtpms* rendszereket alkalmazva.

Víz és azzal korlátlanul elegyedő szerves oldószerek alkalmazásával olyan oldószerkelegyet készítettem, amelyek képesek voltak oldatban tartani a katalizátor és a HCOONa mellett a szubsztrátumot is. A legalkalmasabb segédoldószerek az *i*PrOH bizonyult. Fahéjaldehidből 1 óra után 88,5%-ban szelektíven képződött a fahéjalkohol a Ru(II)-komplex jelenlétében 30°C hőmérsékleten, szemben a vizes-szerves kétfázisú rendszerben tapasztalt 2,0%-os konverzióval. Ezzel szemben azonos körülmények mellett, de Rh(I)-katalizátor jelenlétében 3-fenilpropanal képződését tapasztaltam, amely az egyfázisú reakció során 41,0%-ban képződött, míg a megfelelő kétfázisú rendszerben 6,3% konverziót tapasztaltam. A Ru(II)-katalizátor esetén tapasztalt 45-szörös sebességnövekedéssel szemben a Rh(I)-katalizátor esetén csak mintegy 6,5-szeres volt a növekedés mértéke.

Katalizátortól függetlenül a reakcióelegy *i*PrOH-ra nézve 20-80 (V/V)% tartományban volt homogén, kisebb mennyiségben alkalmazva a szubsztrátum, nagyobb mennyiség esetén pedig a katalizátor és a hidrogénforrás nem oldódik fel teljes mértékben.

Az *i*PrOH kizárólag oldószerként játszik szerepet a reakciókban, HCOONa helyett erősebb bázisokat alkalmazva sem viselkedik hidrogénforrásként.

A HCOONa mennyiségének növelésével a reakciósebesség maximumgörbe szerint változott mind a Ru(II)-, mind a Rh(I)-komplex esetén, amelyet HCOO⁻-ra nézve ~ 0,8 M koncentrációnál ér el. A HCOO⁻

mennyiségének további növelésével kisózódás következett be, az így kialakuló kétfázisú rendszerben pedig lecsökkent a konverzió mértéke.

Hidrogénforrásként kipróbáltam a HCOOH/HCOONa rendszert is. Kizárólag HCOOH alkalmazása esetén nem játszódik le reakció, a HCOONa arányának növelésével azonban a konverzió egyenes arányban növekszik. A legmagasabb konverzió a HCOOH mellőzésével érhető el.

A katalizátorhoz képest növekvő szubsztrátum arányoknál mindkét katalizátor esetén a legnagyobb konverziót a $[S_z]/[K] = 50$ aránynál értem el. A szubsztrátum mennyiségét tovább növelve azonban a $[\{RuCl_2(mtpms)_2\}_2]$ komplex esetén a konverzió jelentős mértékben csökkent, ezzel szemben a $[RhCl(mtpms)_3]$ katalizátor jelenlétében viszont csak kismértékű csökkenést figyeltem meg, melyet a szubsztrátum inhibíciójával értelmeztem.

Vizsgáltam a komplexek és a ligandum arányának hatását. $[\{RuCl_2(mtpms)_2\}_2]$ komplex esetén a konverzió-értékek $[P]/[Ru] = 6:1$ arányig növekedtek, összhangban azzal, hogy a katalitikusan aktív komplexben $[P]/[Ru] = 3:1$ arányban van jelen a ligandum. $[RhCl(mtpms)_3]$ esetén $[P]/[Rh] = 5:1$ arányig növekedett a konverzió, amely a *mtpms* mennyiségének további növelésével mindkét katalizátor esetén állandósult. A feleslegben alkalmazott foszfánok igen gyakran csökkentik a reakciósebességet, mert a szubsztrátummal vetélkednek a katalizátor szabad koordinációs helyéért. A *mtpms* azonban fahéjaldehid jelenlétében foszfóniumsót képez, amely csökkenti a szabad foszfán mennyiségét. ^{31}P -NMR mérések alkalmazásával foszfóniumsó képződését mutattam ki mindkét rendszer esetében.

Mind a Ru(II)-, mind a Rh(I)-katalizátor esetében a hőmérséklet emelésével közel exponenciálisan nőtt a reakciók sebessége a vizsgált hőmérséklet-tartományban. A hidrogén-átviteli reakciók, ugyan nagyon lassan, de már 10°C hőmérsékleten is lejátszódtak. Az óránkénti katalitikus

ciklusszám (TOF) értékekből meghatároztam a reakciók látszólagos aktiválási energiáját. Ez a $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2] + n \text{ mtppps}$ rendszer esetén 88 kJ/mol-nak adódott, míg a $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3] + n \text{ mtppps}$ rendszerben magasabb értéket, 91 kJ/mol-t határoztam meg.

A katalitikusan aktív komplexek meghatározására és szerkezetének felderítésére NMR spektroszkópai méréseket végeztem a szubsztrátum távollétében. A $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2] + n \text{ mtppps}$ rendszer esetén *transz,mer*- $[\text{H}_2\text{RuX}(\text{mtppps})_3]$ ($\text{X} = \text{H}_2\text{O}, \text{HCOO}^-$) komplexek képződését tapasztaltam, $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3] + n \text{ mtppps}$ esetén pedig *cisz,mer*- $[\text{H}_2\text{RhX}(\text{mtppps})_3]$ ($\text{X} = \text{H}_2\text{O}, \text{HCOO}^-$) komplexeket mutattam ki. A HCOO^- koordinációját ^{13}C -NMR mérésekkel igazoltam, ehhez ^{13}C izotóppal jelzett HCOONa -t használtam.

Az NMR spektroszkópai mérések eredményei és a katalitikus reakciók tapasztalatai alapján felállítottam egy valószínűsíthető reakciómechanizmust mind a Ru(II)-, mind a Rh(I)-katalizátor esetében:

1. A $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ -ből képződő *transz,mer*- $[\text{H}_2\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{mtppps})_3]$ komplexben a vízmolekula helyére, egyensúlyra vezető reakcióban aldehid koordinálódik. Az aldehid belső hidrid-vándorlással koordinált alkoxiddá alakul, melynek protonálódásával felszabadul a termékként várt alkohol. Utóbbi lépést kíséri a HCOO^- koordinációja, majd a katalitikusan aktív *transz,mer*- $[\text{RuH}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{mtppps})_3]$ kialakulásával egyidejűen képződő HCO_3^- távozása.
2. A $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ -ből képződő *cisz,mer*- $[\text{H}_2\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})(\text{mtppps})_3]^+$ komplexben a fahéjaldehid a $\text{C}=\text{C}$ kötésen keresztül koordinálódik a víz helyére. A 3-fenilpropanal redukív eliminációjával és a HCOO^- koordinációjával $[\text{Rh}(\text{HCOO})(\text{mtppps})_3]$ képződik, amelyből belső redoxi-reakciók során visszaalakul a *cisz-mer*- $[\text{H}_2\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})(\text{mtppps})_3]$.

A $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtpms})_2\}_2] + n \text{ mtpms}$ rendszerben a vizsgált aldehidek mindegyike a megfelelő alkohollá redukálódott, kivéve a piridin-3-aldehidet és a 2-aminobenzaldehidet, amelyek - feltételezéseim szerint - N-atomjuk révén koordinálódva a Ru(II)-ionhoz, stabilis komplexeket képeztek. Elektronszívó csoportokat tartalmazó szubsztrátumok esetén lassabban ment végbe az átalakulás, a ketonok pedig nem redukálódtak.

Ru(II)-katalizátor jelenlétében a citrál hidrogén-átviteli reakciója során csak a karbonil-csoport redukciója játszódott le $T = 30^\circ\text{C}$ -on. $[\text{RhCl}(\text{mtpms})_3] + n \text{ mtpms}$ rendszerben azonban a C=C kötés és a karbonil-csoport redukciója is lejátszódik. A termékarány függ a hőmérséklettől: $T = 30^\circ\text{C}$ -on 22,4%-os konverzió mellett 17,0% citronellal és 5,4% telítetlen alkohol (geraniol + nerol) képződik, a hőmérséklet emelésével pedig csökken a szelektivitás.

Különböző telített aldehideket alkalmazva összehasonlítottam a $[\text{RhCl}(\text{mtpms})_3]$ katalizátorra optimalizált egyfázisú, és az ezzel megegyező körülményeket alkalmazó vizes-szerves kétfázisú rendszer hatékonyságát. Azt tapasztaltam, hogy az egyfázisú rendszerben hatékonyabban megy végbe a megfelelő alkoholok képződése.

A doktori dolgozatom további részében a fahéjaldehid hidrogénezési reakcióját vizsgáltam katalitikus mennyiségben alkalmazott NaHCO_3 jelenlétében $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtpms})_2\}_2] + n \text{ mtpms}$ katalizátort alkalmazva.

Vizes-szerves kétfázisú rendszerben 1 bar H_2 -nyomáson a fahéjaldehid hidrogénezése NaHCO_3 jelenlétében gyorsabban megy végbe, mint az azonos pH-ra beállított, 0,2 M foszfát-pufferoldatot tartalmazó vizes oldatban. A katalizátort 1 bar nyomású H_2 -nel 10 percig reagáltatva a szubsztrátum hozzáadása előtt számottevő mértékben nőtt a konverzió,

miközben a szelektivitás nem változott. Fő terméként fahéjalkohol képződött, a telített aldehid maximális konverziója egyik esetben sem érte el a 2,5%-ot.

Azonos körülmények között, egyfázisú víz/*i*PrOH elegyekben végrehajtva a reakciókat, a reakciósebesség és a szelektivitás csökkenését tapasztaltam a kétfázisú rendszerekhez képest.

A H₂-nyomás növelésével a fahéjalkohol vált kizárólagos terméké. Az óránkénti katalitikus ciklusszám értékek sokkal jelentősebb mértékű emelkedését tapasztaltam NaHCO₃ jelenlétében, mint az azonos pH-ra beállított, 0,2 M foszfát-pufferoldatot tartalmazó vizes oldatokban.

Vizsgáltam a hőmérséklet hatását is a hidrogénezési reakció sebességére. A fahéjalkohol képződése NaHCO₃ jelenlétében számottevően gyorsabban játszódott le a vizsgált hőmérséklet-tartományban, 1, illetve 10 bar H₂-nyomásokon is.

A katalitikusan aktív komplex szerkezetének felderítésére NMR spektroszkópiai méréseket végeztem. Megvizsgáltam a $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtpms})_2\}_2]$, *mtpms* és NaHCO₃ kölcsönhatását $p(\text{H}_2) = 1$ bar nyomáson HCO₃⁻ távollétében *cisz*-[H₂Ru(H₂O)(*mtpms*)₃], jelenlétében pedig *transz,mer*-[H₂Ru(H₂O)(*mtpms*)₃] képződését állapítottam meg. A két hidrido-komplex közül az utóbbi aktívabb az aldehidek redukációjában, ami magyarázza a HCO₃⁻ reakciósebességet növelő hatását.

6. Summary

In a part of my thesis, the hydrogen-transfer reactions of cinnamaldehyde from HCOONa were studied, carried out in monophasic water/*i*PrOH mixture, catalyzed by $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2] + n \text{mtppps}$ and $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3] + n \text{mtppps}$ systems, respectively.

Using water and water-miscible organic solvents, solvent mixtures were prepared, capable of dissolving the catalyst, the hydrogen source and the substrate. From the obtained homogeneous monophasic reaction mixtures, *i*PrOH was found the most effective co-solvent. Cinnamaldehyde was selectively reduced to cinnamyl-alcohol in the presence of the Ru(II)-complex, resulted in a 88.5% conversion after 1 hour at 30 °C, (only 2.0% conversion was achieved in the aqueous-organic biphasic system). 3-phenylpropanal was the only product in the presence of the Rh(I)-catalyst at the same conditions. The conversion reached 41.0% in the monophasic system, while only 6.3% of the substrate converted into 3-phenylpropanal in the aqueous-organic biphasic system. 45-fold increase was experienced in the conversion with the Ru(II)-catalyst, while the conversion only increased 6.5-fold in the presence of $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$.

The reaction mixture was homogeneous when the concentration of the *i*PrOH was between 20 to 80 (V/V)% in both catalytic system. Below 20 (V/V)%, part of the substrate, above 80 (V/V)%, part of the catalyst and the hydrogen source remain undissolved.

The role of the *i*PrOH is limited to be a co-solvent in the reactions and not acting as a hydrogen source in the presence of stronger bases, which used instead of HCOONa.

The conversions were reached maximum in the function of the HCOONa concentration at the level of ~ 0.8 M, both in the presence of the

Ru(II)- or the Rh(I)-catalyst, respectively. Further increasing the amount of HCOO^- salination occurs, resulted in a biphasic system, in which the conversions are slowly decreasing.

Various mixtures of $\text{HCOOH}/\text{HCOONa}$ was also used as hydrogen source. HCOOH is unsuitable as H-donor in these hydrogen-transfer reactions, however, the conversion is gradually increased upon addition of HCOONa .

The reactions are inhibited by the excess of substrate and therefore, the conversions were changed according to a maximum curve. The highest conversions were reached when $[\text{S}]/[\text{Cat.}] = 50:1$ in both of the catalytic systems, but the effect is more significant in the case of $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$.

Conversion of cinnamaldehyde were also changed with the $[\text{P}]/[\text{Ru}]$ ratios. In the case of $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$, conversions were increased until reaching $[\text{P}]/[\text{Ru}] = 6:1$ in accordance that the catalytically active Ru-hydride contains an extra ligand, thus reach $[\text{P}]/[\text{Ru}] = 3:1$. In the presence of $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$, conversions increased until $[\text{P}]/[\text{Rh}] = 5:1$. Further increasing the ligand concentrations, the conversions remained constant in both catalytic systems. The conversions are usually decreasing in the presence of excess amount of phosphanes, because of the competition with the substrate for the free coordination place of the catalyst. However, the *mtppps* forms phosphonium salt in the presence of cinnamaldehyde, which decrease the amount of free phosphane. Using ^{31}P -NMR techniques, the formation of phosphonium salt were observed in both the systems.

The turnover frequencies were increased nearly exponential as a function of the temperature in both the $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2] + n \text{ mtppps}$ and $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3] + n \text{ mtppps}$ systems. Hydrogen-transfer reactions already took place at $10\text{ }^\circ\text{C}$, albeit very slowly. The virtual activation (temperature

coefficient of TOF-s) energy was 88 kJ/mol and 91 kJ/mol for the reductions catalyzed by Ru- and Rh-complex.

NMR experiments were performed in the absence of the substrate to determine the catalytically active species and their structures in both the cases of the $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2] + n \text{ mtppps}$, and the $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3] + n \text{ mtppps}$ systems. Formation of *trans,mer*- $[\text{H}_2\text{RuX}(\text{mtppps})_3]$ ($\text{X} = \text{H}_2\text{O}$, HCOO^-) complexes were observed in the case of the Ru(II)-catalyst, while *cis,mer*- $[\text{H}_2\text{RhX}(\text{mtppps})_3]$ ($\text{X} = \text{H}_2\text{O}$, HCOO^-) complexes were formed in the case of the Rh(I)-catalyst. The coordination of the HCOO^- was determined via ^{13}C -NMR measurements for which HCOONa marked with ^{13}C isotopes was used.

Based on the results of the catalytic reactions and the NMR measurements, the following reaction mechanisms were suggested:

1. The substrate is coordinated to the place of the H_2O ligand in *trans,mer*- $[\text{H}_2\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{mtppps})_3]$. Internal hydride migration to the coordinated aldehyde would result the corresponding alkoxyde from which the corresponding alcohol would release by protonation of water while the coordination of HCOO^- would occur. The *trans,mer*- $[\text{RuH}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{mtppps})_3]$ would reform by the decomposition of HCOO^- to HCO_3^- within the coordination sphere of Ru(II).
2. Cinnamaldehyde would coordinate through the $\text{C}=\text{C}$ bond to replace the H_2O ligand in *cis,mer*- $[\text{H}_2\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})(\text{mtppps})_3]^+$. Followed by the reductive elimination of 3-phenylpropanal and coordination of HCOO^- , $[\text{Rh}(\text{HCOO})(\text{mtppps})_3]$ would form from which *cis,mer*- $[\text{H}_2\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})(\text{mtppps})_3]^+$ would reform through internal redox reactions.

The examined aldehydes were reduced to the corresponding alcohols in the $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2] + n \text{ mtppps}$ catalytic system except pyridine-3-aldehyde and 2-aminobenzaldehyde, which are supposedly form stable complexes with the catalyst through N-coordination to Ru(II). The conversions are smaller when the substrate contains electron withdrawing groups. No reactions were observed, when ketones were used as substrates at the optimized conditions.

The selective reduction of the carbonyl-group was observed in the hydrogen transfer reduction of citral catalyzed by $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$, while both the C=C and the C=O bonds were reduced in the presence of the Rh(I)-catalyst. The product ratio was depended on the temperature: the conversion was 22.4%, composed of 17.0% citronellal and 5.4% unsaturated alcohol (geraniol + nerol) at 30 °C, while the selectivity was decreased constantly in the function of the temperature.

The monophasic and the aqueous-organic biphasic systems were compared in the hydrogen transfer reduction of various saturated aldehydes using the Rh(I)-catalyst. Production of the corresponding alcohols were found more effective in the monophasic system.

The remaining part of my thesis focused on the hydrogenation of cinnamaldehyde in aqueous-organic biphasic system, using catalytic amounts of NaHCO_3 and $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2] + n \text{ mtppps}$ catalyst.

Hydrogenation of cinnamaldehyde was found more effective when NaHCO_3 was present at $p(\text{H}_2) = 1$ bar. Significantly higher conversions were reached when the catalyst was reacted with 1 bar H_2 for 10 minutes in the absence of the substrate. Cinnamyl-alcohol was the main product, while the conversion of the saturated aldehyde never reached 2.5%.

In monophasic water/*i*PrOH mixtures, both the conversion and selectivity were decreased compared to the aqueous-organic biphasic system, at the same conditions.

Cinnamyl-alcohol became the only product with the increasing H₂-pressure. The turnover frequencies were increased much more considerably in the presence of NaHCO₃, compared to the 0.2 M phosphate buffer set at the same conditions.

The effect of temperature was also studied. Cinnamyl-alcohol was formed significantly faster in the presence of NaHCO₃ both 1 and 10 bar H₂-pressure.

NMR experiments were performed to determine the structure of the catalytically active species at p(H₂) = 1 bar. In the absence of HCO₃⁻ *cis*-[H₂Ru(H₂O)(mtpms)₃] while in the presence of HCO₃⁻ *trans,mer*-[H₂Ru(H₂O)(mtpms)₃] was formed. Among the two hydrido-complexes, the latter one is more active catalyst in the reduction of aldehydes, which explain the rate increasing effect of the HCO₃⁻.

7. Irodalomjegyzék

- [1] J. G. de Vries, C. J. Elsevier (eds.), *Handbook of Homogeneous Hydrogenation*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [2] R. H. Grubbs (ed), *Handbook of Metathesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [3] D. J. Adams, P. J. Dyson, S. J. Tavener, *Chemistry in Alternative Reaction Media* Wiley, Chichester, **2004**.
- [4] B. Cornils, W. A. Herrmann, I. T. Horváth, W. Leitner, S. Mecking, H. Olivier-Bourbigou, D. Vogt (eds.), *Multiphase Homogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2005**.
- [5] F. Joó, *Aqueous Organometallic Catalysis*, Kluwer, Dordrecht, **2001**.
- [6] B. Cornils, W. A. Herrmann (eds.), *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis*, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [7] F. Joó, Á. Kathó in *Handbook of Green Chemistry: Reactions in Water*, Ed. C.- J. Li, Wiley-VCH, Weinheim, **2010**, p. 389
- [8] d) F. Joó, Á. Kathó, *Two-phase aqueous hydrogenations*, in: J. G. de Vries, C. J. Elsevier (Eds.), *Handbook of Homogeneous Hydrogenation*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**, pp. 1327–1359
- [9] P. Dixneuf, V. Cadierno (eds), *Metal-catalyzed Reactions in Water*, Wiley-VCH, Weinheim, **2013**.
- [10] F. Joó: Aqueous Biphasic Hydrogenations *Account Chem. Res.* **2002**, *35*, 738–745
- [11] A. Almássy, C. E. Nagy, A. Cs. Bényei, F. Joó: Novel sulfonated N-heterocyclic carbene gold(I) complexes: Homogeneous gold catalysis for the hydration of terminal alkynes in aqueous media *Organometallics* **2010**, *29*, 2484-2490

- [12] C. E. Czégéni, G. Papp, Á. Kathó, F. Joó: Water-soluble gold(I)-NHC complexes of sulfonated IMes and SIMes and their catalytic activity in hydration of alkynes *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2011**, *340*, 1-8
- [13] V. Cadierno, J. Francos, J. Gimeno: Selective Ruthenium-Catalyzed Hydration of Nitriles to Amides in Pure Aqueous Medium Under Neutral Conditions *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 6601-6605
- [14] R. Garcia-Álvarez, P. Crochet, V. Cadierno: Metal-catalyzed amide bond forming reactions in an environmentally friendly aqueous medium: nitrile hydrations and beyond *Green Chem.* **2013**, *15*, 46-66
- [15] R. García-Álvarez, J. Francos, E. Tomás-Mendivil, P. Crochet, V. Cadierno: Metal-catalyzed nitrile hydration reactions: The specific contribution of ruthenium *J. Organomet. Chem.* **2014**, *771*, 93-104
- [16] W.-C. Lee, B. J. Frost: Aqueous and biphasic nitrile hydration catalyzed by a recyclable Ru(II) complex under atmospheric conditions *Green Chem.* **2012**, *14*, 62-66
- [17] E. Bolyog-Nagy, A. Udvardy, F. Joó, Á. Kathó: Efficient and selective hydration of nitriles to amides in aqueous systems with Ru(II)-phosphaurotropine catalysts *Tetr. Lett.* **2014**, *55*, 3615-3617
- [18] F. Joó, J. Kovács, Á. Kathó, A. Bényei, T. Decuir, D. J. Darensbourg: Ligands for water-solubilizing organometallic compounds: 1. (Meta-Sulfonatophenyl)diphenylphosphine, Sodium Salt and Its Complexes with Rhodium(I), Ruthenium(II), Iridium(I) *Inorg. Synth.* **1998**, *32*, 1-8
- [19] W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner: Syntheses of Water-Soluble Phosphines and Their Transition Metal Complexes *Inorg. Synth.* **1998**, *32*, 8-25
- [20] D. J. Daigle: 1,3,5-Triaza-7-phosphatricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decane and derivatives. *Inorg. Synth.* **1998**, *32*, 40-45

- [21] S. Di Dio, M. Marchetti, S. Paganelli, O. Piccolo: Simple and efficient water soluble thioligands for rhodium and iridium catalyzed biphasic hydrogenation *Appl. Catal. A: Gen.* **2011**, *399*, 205-210
- [22] S. F. Dio, M. Marchetti, S. Paganelli, O. Piccolo: Aqueous biphasic hydrogenations catalyzed by rhodium and iridium complexes modified with human serum albumin *Appl. Catal. A: Gen.* **2011**, *399*, 205–210
- [23] M. Fekete, F. Joó: Redox isomerization of allylic alcohols in aqueous-organic biphasic systems catalyzed by water-soluble Ru(II)-N-heterocyclic carbene complexes. *Catal. Commun.* **2006**, *7*, 783-786
- [24] H. D. Velazquez, F. Verpoort: N-Heterocyclic carbene transition metal complexes for catalysis in aqueous media. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7032-7060
- [25] D. Jantke, M. Cokoja, A. Pöthig, W. A. Herrmann, F. E. Kühn: Synthesis and Characterization of Highly Water Soluble Ruthenium(II) and Osmium(II) Complexes Bearing Chelating Sulfonated N-Heterocyclic Carbene Ligands *Organometallics* **2013**, *32*, 741-744
- [26] L. A. Schaper, S. J. Hock, W. A. Herrmann, F. E. Kühn: Synthesis and Application of Water-Soluble NHC Transition-Metal Complexes *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 270-289
- [27] H. Horváth, Á. Kathó, A. Udvardy, G. Papp, D. Szikszai, F. Joó: New water-soluble iridium(I)-N-heterocyclic carbene-tertiary phosphine mixed-ligand complexes as catalysts of hydrogenation and redox isomerization *Organometallics* **2014**, *33*, 6330-6340
- [28] 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

- [29] F. Joó, P. Csiba, A. Bényei: Effect of Water on the Mechanism of Hydrogenations Catalyzed by Rhodium Phosphine Complexes *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1602-1604
- [30] A. Udvardy, Á. Kathó: Hydrogenation of sorbic acid in mono- and biphasic systems catalyzed by Rh(I)-phosphine complexes *React. Kinet. Catal. Letters* **2008**, *95*, 81-87
- [31] H. – W. Bohnen, B. Cornils: Hydroformylation of alkenes: An industrial view of the status and importance *Adv. in Catal.*, **2002**, *47*, 1-64
- [32] R. L. Chowdhury, J. E. Bäckvall: Efficient ruthenium-catalysed transfer hydrogenation of ketones by propan-2-ol *J. Chem. Soc., Chem Commun.* **1991**, *0*, 1063-1064
- [33] A. Nait Ajjou, J.-L. Pinet: The biphasic transfer hydrogenation of aldehydes and ketones with isopropanol catalyzed by water-soluble rhodium complexes *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *214*, 203-206
- [34] D. Morton, 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**, *0*, 1154-1156
- [35] J. F. Young, J. A. Osborne, F. H. Jardine, G. Wilkinson: Hydride intermediates in homogeneous hydrogenation reactions of olefins and acetylenes using rhodium catalysts *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1965**, 131-132
- [36] J. C. Chabala, H. Mrozik, R. L. Tolman, P. Eskola, A. Lusi, L. H. Peterson, M. F. Woods and M. H. Fisher: Ivermectin, a new broad-spectrum antiparasitic agent. *J Med. Chem.*, **1980**, *23*, 1134-1136
- [37] F. H. Jardine: Chlorotris(triphenylphosphine)rhodium(I): Its Chemical and Catalytic Reactions *Prog. Inorg. Chem.*, **1981**, *28*, 63-202

- [38] T. A. Stephenson, G. Wilkinson: New complexes of ruthenium (II) and (III) with triphenylphosphine, triphenylarsine, trichlorostannate, pyridine and other ligands *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1966**, 28, 945-956
- [39] F. H. Jardine: The Chemical and Catalytic Reactions of Dichlorotris(triphenylphosphine)ruthenium(II) and Its Major Derivatives *Prog. Inorg. Chem.*, **1984**, 31, 265-370
- [40] J. F. Knifton, in: P. N. Rylander and H. Greenfield (Eds.), Catalysis in Organic Synthesis, Academic Press, New York, **1976**, p. 257
- [41] J. F. Knifton: Homogeneous catalyzed reduction of nitro compounds. IV. Selective and sequential hydrogenation of nitroaromatics *J. Org. Chem.*, **1976**, 41, 1200-1206
- [42] W. Strohmeier, K. Holke: Selektive Bulkhydrierung von α,β -ungesättigten Aldehyden zu ungesättigten Alkoholen mit homogenen Ruthenium-Katalysatoren *J. Organomet. Chem.*, **1980**, 193, C63-C66
- [43] J. Tsuji, H. Suzuki: Homogeneous hydrogenation of aldehydes to alcohols catalyzed by $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ *Chem. Lett.*, **1977**, 1085-1086
- [44] R. A. Sanchez-Delgado, O. L. De Ochoa: Homogeneous hydrogenation of aldehydes and ketones by use of ruthenium triphenylphosphine complexes *J. Mol. Catal.*, **1979**, 6, 303-305
- [45] 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
- [46] Y. Dror, J. Manessen: Hydrogenation of olefins with rhodium-phosphine complexes, having substrate and catalyst in two different immiscible phases. An alternative method for the heterogenization of a homogeneous catalyst *J. Mol. Catal.* **1977**, 2, 219-222

- [47] S. Ahrland, J. Chatt, N.R. Davies, A. A. Williams: 55. The relative affinities of co-ordinating atoms for silver ion. Part II. Nitrogen, phosphorus, and arsenic *J. Chem. Soc.* **1958**, 0, 276-288
- [48] 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
- [49] F. Joó, Aqueous Organometallic Catalysis (Catalysis by Metal Complexes) Kluwer, Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, **2001**.
- [50] F. Joó, M. T. Beck: Formation and catalytic properties of water soluble phosphine complexes. *React. Kinet. Catal. L.* **1975**, 2, 257-263
- [51] R. A. Sánchez-Delgado, M. Medina, F. López-Linares, A. Fuentes: The chemistry and catalytic properties of ruthenium and osmium compounds. Part 7. Regioselective hydrogenation of cinnamaldehyde (3-phenyl-2-propenal) catalyzed by Ru and Os triphenylphosphine complexes in homogeneous solution and by *meta*-sulfonatophenyl-diphenyldiphosphine (TPPMS) and tris-*meta*-sulfonatophenylphosphine (TPPTS) derivatives in an aqueous biphasic system *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1997, 116, 167–177
- [52] F. Joó, M. T. Beck: Vízoldható foszfinkomplexek redoxi reakciói - új lehetőségek a homogén oldatkatalízisben. *Magyar Kémiai Folyóirat* **1973**, 79, 189-191
- [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 or rhodium complexes of sulfonated phosphines *Organometallics* **1991**, 10, 2126-2133

- [54] K. Nuithitikul, M. Winterbottom: Selective hydrogenation of cinnamaldehyde in biphasic system catalysed by chlorotris (M-trisulphonato triphenylphosphine) rhodium (I) complex, $\text{RhCl}(\text{TPPTS})_3$ *Chem. Eng. Sci.* 2004, 59, 5439-5447
- [55] K. Nuithitikul, M. Winterbottom: Crucial parameters in the selective biphasic hydrogenation of cinnamaldehyde by biphasic Ru-TPPTS and $\text{RhCl}(\text{TPPTS})_3$ catalysts *Catal. Today* **2007**, 128, 74-79
- [56] L. G. Melean, M. Rodriguez, A. Gonzalez, B. Gonzalez, M. Rosales, P. J. Baricelli: Biphasic Hydrogenation of α,β -unsaturated Aldehydes with Hydrosoluble Rhodium and Ruthenium Complexes *Catal. Lett.* 2011, 141, 709-716
- [57] 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
- [58] F. Joó, J. Kovács, A. Cs. 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. *Catalysis Today* **1998**, 42, 441-448
- [59] A. Rossin, G. Kovács, G. Ujaque, A. Lledós, F. Joó: The Active Role of Water Solvent in the Regioselective C=O Hydrogenation of Unsaturated Aldehydes by $[\text{Ru}(\text{H})_2(\text{mtppps})_x]$ in Basic Media. *Organometallics* **2006**, 25, 5010-5023
- [60] G. Kovács, G. Ujaque, A. Lledós, F. Joó: Theoretical investigation of the selective C=C hydrogenation of unsaturated aldehydes catalyzed by $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ in acidic media. *Organometallics* **2006**, 25, 862-872

- [61] Papp Gábor: Katalitikusan aktív Ru(II)-hidridek vizsgálata vizes oldatokban, Doktori (PhD.) értekezés, Debreceni Egyetem, Debrecen, **2009**.
- [62] M. Hernandez, P. Kalck: Study of the hydrogenation of α,β -unsaturated carbonyl compounds catalyzed by water-soluble ruthenium-TPPTS complexes *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, *116*, 131-146
- [63] G. Papp, J. Elek, L. Nádasdi, 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
- [64] Y. Sasson, J. Blum: Homogeneous catalytic transfer-hydrogenation of α,β -unsaturated carbonyl compounds by dichlorotris(triphenylphosphine)ruthenium (II) *Tetrahedron Letters* **1971**, *12*, 2167-2170
- [65] T. A. Smith, P. M. Maitlis: Methanol as a hydrogen donor in reactions homogeneously catalysed by ruthenium and rhodium complexes *J. Organomet. Chem.*, **1985**, *289*, 385-395
- [66] S. Hashiguchi, A. Fujii, J. Takehara, T. Ikariya, R. Noyori: Asymmetric Transfer Hydrogenation of Aromatic Ketones Catalyzed by Chiral Ruthenium(II) Complexes *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7562–7563
- [67] J. S. M. Samec, J.- E. Bäckvall, P. G. Andersson, P. Brandt: Mechanistic aspects of transition metal-catalyzed hydrogen transfer reactions *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 237–248

- [68] X. Wu, X. Li, A. Zanotti-Gerosa, A. Pettman, J. Liu, A. J. Mills, J. Xiao: Rh III- and Ir III-catalyzed asymmetric transfer hydrogenation of ketones in water *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2209–2222
- [69] R. Bar, Y. Sasson, J. Blum: Transition metal-catalyzed transfer reduction of saturated aldehydes and ketones by sodium formate under phase transfer conditions *J. Mol. Catal.* **1984**, *26*, 327-332
- [70] R. Bar, L. K. Bar, Y. Sasson, 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*, 161-177
- [71] F. Joó, A. Bényei: Biphasic reduction of unsaturated aldehydes to unsaturated alcohols by ruthenium complex-catalyzed hydrogen transfer. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *363*, C19-C21
- [72] D. J. Darensbourg, F. Joó, M. Kannisto, Á. Kathó, J. H. Reibenspies: Water-Soluble Organometallic Compounds. 2. Catalytic Hydrogenation of Aldehydes and Olefins by New Water-Soluble 1,3,5-Triaza-7-phosphaadamantane Complexes of Ruthenium and Rhodium. *Organometallics* **1992**, *11*, 1990-1993
- [73] D. J. Darensbourg, F. Joó, M. Kannisto, Á. Kathó, J. H. Reibenspies, D. J. Daigle: Water Soluble Organometallic Compounds.4. Catalytic Hydrogenation of Aldehydes in an Aqueous Two-Phase Solvent System Using a 1,3,5-Triaza-7-phosphaadamantane Complex of Ruthenium *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 200-208
- [74] D. Carmona, F. J. Lahoz, R. Atencio, L. A. Oro, M. Pilar Lamata, F. Viguri, E. San José, C. Vega, J. Reyes, F. Joó, Á. Kathó: Trimerization of Cationic Fragments $[(\eta\text{-ring})\text{M}(\text{Aa})]^+$ $[(\eta\text{-ring})\text{M}=(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}$, $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}$, $(\eta^6\text{-p-MeC}_6\text{H}_4\text{i-Pr})\text{Ru}$; Aa= a-amino acidate] with Chiral Self-Recognition: Synthesis, Characterization,

- Solution Studies and Catalytic Reactions of the Trimers $\{(\eta\text{-ring})\text{M}(\text{Aa})\}_3(\text{BF}_4)_3$ *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1544-1564
- [75] 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: Gen.* **2003**, *255*, 59-67
- [76] G. Papp, J. Csorba, G. Laurenczy, F. Joó: A Charge/Discharge Device for Chemical Hydrogen Storage and Generation *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10433–10435
- [77] C. Larpent, H. Patin: Nucleophilic addition of water-soluble phosphines on activated olefins *Tetrahedron* 1988, *44*, 6107-6118
- [78] F. Joó, L. Nádasdi, A. Bényei, P. Csiba, Á. Kathó: Aqueous Organometallic Chemistry. Effects of a Reactive Solvent *Aqueous Organometallic Chemistry and Catalysis* (I. T. Horváth, F. Joó, eds) NATO ASI Series, 3. High Technology, **1995**, *5*, 23-32
- [79] A. Bényei, 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
- [80] S. C. Valvani, S. H. Yalkowsky, T. J. Roseman: Solubility and partitioning IV: Aqueous solubility and octanol-water partition coefficients of liquid nonelectrolytes *J. Pharm. Sci.* **1981**, *70*, 502-507
- [81] E. Fache, F. Senocq, C. Santini, J.-M. Basset: Homogeneous catalysis in water: a remarkable salt effect in the hydrogenation of propionaldehyde with $\text{RuCl}_2(\text{tppts})_3$ and related complexes [$\text{tppts} = (m\text{-NaSO}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{P}$] *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, *0*, 1776-1778

- [82] E. Fache, F. Senocq, C. Santini, J. M. Basset: Homogeneous catalysis in water Part III. The catalytic hydrogenation of propionaldehyde with $(\text{RuCl}_2\text{L}_2)_2$, RuHClL_3 , $\text{RuH}(\text{OAc})\text{L}_3$, RuH_2L_4 , RuHIL_3 , $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2\text{L}_2$ and $[\text{Ru}(\text{OAc})(\text{CO})_2\text{L}]_2$, $(\text{L}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}m\text{SO}_3\text{Na})_3\cdot 3\text{H}_2\text{O})$: A kinetic investigation of the salt effect in water *J. Mol. Catal.*, **1992**, 72, 337-350
- [83] C. Larpent, H. Patin: Formation and behaviour of stable *cis-fac* and *cis-mer* water-soluble rhodium(III) dihydrides *J. Organomet. Chem.* **1987**, 335, C13-C16
- [84] F. Joó, J. Kovács, A. Cs. Bényei, L. Nádasi, G. Laurenczy: The effect of pH on the reactions 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**, 1, 193-199
- [85] Y. Nagasawa, Y. Nakagawa, A. Nagafuji, T. Okada, H. Miyasaka: The microscopic viscosity of water-alcohol binary solvents studied by ultrafast spectroscopy utilizing diffusive phenyl ring rotation of malachite green as a probe *J. Mol. Struct.* **2005**, 735-736, 217-223
- [86] T. T. Ngo, T. L. Yu, H. L. Lin: Influence of the composition of isopropyl alcohol/water mixture solvents in catalyst ink solutions on proton exchange membrane fuel cell performance *J. Power Sources* **2013**, 225, 293-303
- [87] F. Joó, J. Kovács, A. C. Bényei, Á. Kathó: Solution pH: The Selectivity Switch in Aqueous Organometallic Catalysis. The Ruthenium-Sulfonated Phosphane-catalyzed Hydrogenation of Unsaturated Aldehydes. *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1024-1026; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, 37, 969-970

8. Publikációs lista

Az értekezés témájához kapcsolódó közlemények:

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

Az értekezés témakörében tartott előadások

1. Kathó Ágnes, Szatmári Imre, Papp Gábor, Joó Ferenc: **Fahéjaldehid szelektív redukciója vízdoldható ruténium(II)-foszfinkomplexekkel**
MTA Szervetlen és Fémorganikus Kémiai Munkabizottság ülése
Zsórifürdő, 2009. május 08.
2. Szatmári Imre, Kathó Ágnes: **Fahéjaldehid szelektív redukciója *i*-propanol-víz elegyben vízdoldható Ru(II)-foszfán komplexekkel**
43. Komplexkémiai Kollokvium
Siófok, 2009. május 27-29.
3. Kathó Ágnes, Bertók Ágnes, Udvardy Antal, Szatmári Imre, Papp Gábor, Torma Krisztián, Susmit Basu, Voronova Krisztina, Horváth H. Henrietta, Ambroz Almássy, Czégéni Csilla Enikő, Ósz Katalin, Horváth Henrietta, Csajbók Éva, Joó Ferenc: **Klórozott szénhidrogének redukív dehalogénezése**
MKE 1. Nemzeti Konferencia
Sopron, 2011. május 22-25.

Az értekezés témakörében bemutatott poszterek

1. Szatmári Imre, Papp Gábor, Prof. Dr. Joó Ferenc, Dr. Kathó Ágnes: **Fahéjaldehid szelektív redukciója propán-2-ol/víz elegyben vízdoldható Ru(II)-foszfán katalizátorral**
XV. Nemzetközi Vegyészkonferencia
Marosvásárhely, 2009. november 12-15.

2. Imre Szatmári, Gábor Papp, Ferenc Joó, Ágnes Kathó: **Selective reduction of cinnamaldehyde in propan-2-ol/water mixture with water-soluble Ru(II)-phosphane catalyst**
17th International Symposium on Homogeneous Catalysis (ISHC-17)
Poznan, Lengyelország, 2010. július 4-8

3. Szatmári Imre, Papp Gábor, Kathó Ágnes: **Fahéjaldehid redukciója víz-propanol elegyekben vízdoldható Rh-foszfán katalizátorral**
MKE 1. Nemzeti Konferencia
Sopron, 2011. május 22-25.

4. Imre Szatmári, Gábor Papp, Ferenc Joó, Ágnes Kathó: **Bicarbonate catalysis in the hydrogenation of cinnamaldehyde**
11th International Conference on Carbon Dioxide Utilization
Université de Bourgogne, Dijon, Franciaország, 2011. június 27-30.

5. Imre Szatmári, Gábor Papp and Ágnes Kathó: **Reductions of aldehydes in izopropanol-water mixtures catalyzed by water-soluble Rh-phosphane complex**
18th International Symposium on Homogeneous Catalysis
Toulouse, Franciaország, 2012. július 9-13.