



# **CO<sub>2</sub> homogénkatalitikus redukciója vizes közegben**

**Doktori (PhD) értekezés**

**Elek János**

Debreceni Egyetem  
Természettudományi Kar

Debrecen, 2002

Ezen értekezést a Debreceni Egyetem kémiai doktori iskola Reakciókinetika és Katalízis programjának keretében, egyéni felkészülőként készítettem 1998 és 2002 között. A dolgozatot ezúton benyújtom a DE doktori PhD fokozatának elnyerése céljából.

Debrecen, 2002.December.19

Elek János  
a jelölt aláírása.

Tanúsítom, hogy Elek János doktorjelölt az 1998-2002-og terjedő időszakban a fent megnevezett doktori alprogram keretében irányítással végezte munkáját. Az értekezésben foglaltak a jelölt önálló munkáján alapulnak, az eredményekhez önálló alkotótevékenységével meghatározóan hozzájárult. Az értekezés elfogadását javaslom.

Debrecen, 2002. december 19.

Dr. Joó Ferenc  
a témavezető aláírása

Elek János doktorjelölt és Joó Ferenc témavezető egybehangzóan kijelentjük, és aláírásunkkal igazoljuk, hogy a **CO<sub>2</sub> homogénkatalitikus redukciója vizes közegben** című doktori értekezésben leírt, és a tézisekben összefoglalt tudományos eredmények nem képezik más doktori (PhD)disszertáció részét.

Debrecen, 2002. december 19.

.....  
témavezető aláírása

.....  
a doktorjelölt aláírása

## **CO<sub>2</sub> homogénkatalitikus redukciója vizes közegben**

Értekezés a doktori (PhD) fokozat megszerzése érdekében  
a **kémia** tudományában

Írta: **Elek János** okleveles vegyész

Készült a Debreceni Egyetem kémia doktori programja  
(Reakciókinetika és katalízis alprogramja) keretében

Témavezető: Dr. Joó Ferenc egyetemi tanár

Elfogadásra javaslom: 2002.december 19.

Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslom:

Dr. ....

Dr. ....

Dr. ....

A jelölt az értekezést 2003. ....-n sikeresen megvédte:

A bírálóbizottság elnöke: Dr. ....

A bírálóbizottság tagjai: Dr. ....

Dr. ....

Dr. ....

Dr. ....

|  |    |
|--|----|
| <u><i>A dolgozatban előforduló rövidítések magyarázata:</i></u> .....  | 8  |
| <u><i>Elméleti áttekintés</i></u> .....  | 3  |
| <u><i>A szén-dioxid ipari alapanyagként történő felhasználásának jelentősége</i></u>   | 4  |
| <u><i>A szén-dioxid hidrogénezésének lehetséges termékei</i></u> .....   | 7  |
| <u><i>A hangyasav képződés termodinamikája</i></u> .....   | 9  |
| <u><i>A képződő hangyasav oldatbeli stabilizációja</i></u> .....   | 11 |
| <u><i>Az átmenetifém komplexek és a szén-dioxid:</i></u> .....   | 12 |
| <u><i>Hidrogénezés szerves oldószerekben</i></u> .....   | 15 |
| <u><i>Szuperkritikus állapotú CO<sub>2</sub> homogén hidrogénezése</i></u> .....   | 19 |
| <u><i>Vizes közegű reakciók</i></u> .....  | 20 |
| <u><i>Az irodalmi eredmények összefoglalása</i></u> .....  | 23 |
| <u><i>A kísérleti munka</i></u> .....  | 25 |
| <u><i>Felhasznált vegyszerek</i></u> .....   | 25 |
| <u><i>A meta-szulfofenil-difenil-foszfín és Ru-komplexei</i></u> .....   | 26 |
| <u><i>Ruténium(II)-dikloro-bisz-[(meta-szulfonátofenil)-difenil-foszfín]</i></u><br><u><i>előállítás és jellemzése</i></u> ..... | 27 |
| <u><i>Ru(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(TPPMS)<sub>2</sub> komplex előállítása</i></u> .....                                       | 28 |
| <u><i>A kísérleti technikák:</i></u> .....   | 29 |
| <u><i>A reakció termékeinek elválasztása:</i></u> .....  | 33 |
| <u><i>Eredmények és értékelésük</i></u> .....  | 36 |
| <u><i>Foszforsav oldatban kivitelezett reakciók</i></u> .....  | 36 |
| <u><i>Dimetil-amin oldatban kivitelezett reakciók</i></u> .....  | 37 |
| <u><i>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> és NaHCO<sub>3</sub> oldatban kivitelezett reakciók</i></u> .....                             | 39 |
| <u><i>Az optimális fém - ligandum arány meghatározása</i></u> .....  | 41 |
| <u><i>A hidrogén nyomás hatása reakciósebességre</i></u> .....   | 42 |
| <u><i>A katalizátor koncentráció-változtatásának hatása</i></u> .....  | 44 |
| <u><i>A hőmérséklet hatása</i></u> .....   | 45 |
| <u><i>A CO<sub>2</sub> parciális nyomásának hatása a reakciósebességre</i></u> .....   | 46 |

|  |    |
|--|----|
| <u>A szubsztrátum-koncentráció hatása</u> .....                                  | 48 |
| <u>Sóhatás, fémionok és különböző ellenionok vizsgálata</u> .....                | 49 |
| <u>Egyéb vizsgálatok:</u> .....  | 51 |
| <u>Fotoszenzibilizációs reakciók:</u> .....                                      | 52 |
| <u>Kinolin jelenlétében végzett vizsgálatok</u> .....                            | 53 |
| <u>CaCO<sub>3</sub> redukciója</u> .....   | 56 |
| <u>Vizsgálatok a katalitikusan aktív komplex szerkezetének felderítésére.</u> 60 |    |
| <u>A H<sub>2</sub> nyomás hatása savas közegben</u> .....                        | 62 |
| <u>Vizsgálatok bázikus közegben</u> .....  | 66 |
| <u>A katalitikus ciklus</u> .....  | 77 |
| <u>Összefoglalás</u> .....   | 82 |
| <u>Summary</u> .....   | 84 |
| <u>Felhasznált irodalom</u> .....  | 86 |

## **Köszönetnyilvánítás**

Ezen értekezés megszületése egy hosszú folyamat eredménye, nem csak azoké az éveké, melyek során a doktori programban részt vettem, hanem annak az időszaknak a lezárása, mely az első kémia órán bemutatott kísérlettel vette kezdetét.

Elsősorban és mindenekelőtt szüleimnek szeretném megköszönni, hogy az életem minden pontján mellettem álltak, lehetővé téve, hogy saját döntéseimmel befolyásoljam sorsomat, ugyanakkor mindig biztos, szerető háttérrel teremtettek elképzeléseim megvalósításához.

Kiemelt köszönet illeti Dr. Joó Ferenc tanszékvezető egyetemi tanárt, aki - idejét és energiáját nem kímélve - hasznos útmutatásaival, szakmai és magánéleti támogatásával egyengette utamat, és nem csak tudományos munkásságával, de emberi értékeivel is példát mutatott az elkövetkezendő évekre.

Szeretném megköszönni Papp Gábor barátomnak az évek során tőle kapott mindennemű segítséget, ami messze túlmutat egy szakmai, kollegális kapcsolaton.

Köszönöm közvetlen munkatársaimnak, dr. Nádasdi Leventének, dr. Kovács Józsefnek, Jószai Istvánnak és Csabai Péternek a mérésekben nyújtott segítséget, továbbá Varga Ildikónak, dr. Novákné Papp Évának, Szövetes Mártának, és Kovács Gábornak a több éves közös munkát, és azt hogy a sikereimnek velem együtt örültek, nehezebb időkben, pedig szakmai, baráti tanácsaikkal mellettem álltak.

Köszönöm a tanszék összes oktató és nem oktató dolgozójának a jó légkört, amiben dolgozhattam, az építő észrevételeket.

Külön köszönet illeti Dr. Csongorné Dr. Porzsolt Éva és Dr. Gáspár Vilmos egyetemi oktatókat, akik az egyetemre kerülésem óta baráti bátorításukkal és szakmai tanácsaikkal egyaránt hozzájárultak, hogy az egyetemen, és később a tanszéken töltött időm minél tartalmasabb és könnyebb legyen.

Köszönöm dr. Kathó Ágnesnek, dr. Braun Mihálynak, Bokotei Sándornak (Sanofi-Synthelabo) és dr. Bényei Attilának a dolgozat elkészítésében nyújtott elméleti és gyakorlati segítségét, és dr. Laurency Gábornak a - témához kapcsolódó - svájci tanulmányutam során tanúsított segítőkészségét.

Köszönöm még középiskolai tanárainknak, köztük külön is Bakk Bálint, Dr. Zsuga Miklósné, Kertész Éva, Kovács Gábor és Dr. Cs. Nagy Gábor állhatatos munkáját, hogy elindítottak az úton mely ide vezetett, és velük együtt köszönöm Török János barátomnak azt a bátorítást, ami elhitette velem, hogy mindezt véghez tudom vinni!

## **A dolgozatban előforduló rövidítések magyarázata:**

**bpy** : dipiridil

**COD** : ciklooktadién

**DBU** : 1,8-diaza-biciklo-[5,4,0]-7-undecén

**DEA** : dietanol-amin

**DMA** : dimetil-amin

**DMF** : dimetil-formamid

**EDTA** : etilén-diamin-tetraacetát

**Et<sub>3</sub>N** : trietil-amin

**HPLC** : nagyteljesítményű folyadékkromatográfia

**LC<sub>50</sub>** : a kísérleti állatok 50%-ánál halált okozó koncentráció

**LC-MS** : folyadékkromatográf - tömegspektrométer kapcsolás

**MAK érték** : a munkaegészségügyileg engedélyezett maximális koncentráció

**MEA** : monoetanol-amin

**PPh<sub>3</sub>** : trifenil-foszfín

**PTA** : 1,3,5-triaza-7-foszfadamanantán

**Solv** : oldószer molekula

**TEA** : trietanol-amin

**TOF** : az 1 mol katalizátoron egységnyi idő alatt átalakult szubsztrát anyagmennyisége (mol), a reakciósebesség

**TON** : az 1 mol katalizátoron átalakult szubsztrát molszáma, a katalitikus ciklusszám

**TPPMS** : meta-szulfofenil-difenil-foszfín



**TPPTS** : trisz–meta–szulfofenil-foszfin

**WGSR** : vízgáz reakció

A doktori értekezésemhez kapcsolódó vizsgálatokat a Debreceni Egyetem Fizikai- Kémiai tanszékén Dr. Joó Ferenc egyetemi tanár témavezetésével az 1998. szeptember és 2002. október között eltelt időszakban végeztem.

A későbbiekben bemutatásra kerülő vizsgálatok - figyelembe véve a téma iránti nagy nemzetközi érdeklődést - a szén-dioxid vizes közegben történő homogénkatalitikus aktiválására és átalakítására alkalmas rendszerek kifejlesztésére és vizsgálatára irányultak, valamint a katalitikus ciklusban résztvevő köztitermékek szerkezetének felderítésére.

Munkám során vízoldható átmenetifémek, főleg Ru vízoldható foszfinokkal (PTA, TPPMS) képzett komplexeinek hatását vizsgáltam a CO<sub>2</sub> redukciójára enyhe körülmények között, illetve különböző szerkezetvizsgálatokat végeztem.

## Elméleti áttekintés

A homogén katalízis során a katalizátor és a szubsztrátum azonos, homogén fázisban helyezkedik el. Így a katalizátor teljes mennyisége aktív, hátránya, hogy a katalizátor eltávolítása a termék mellől, a heterogén katalízishez hasonlítva nehezebb.

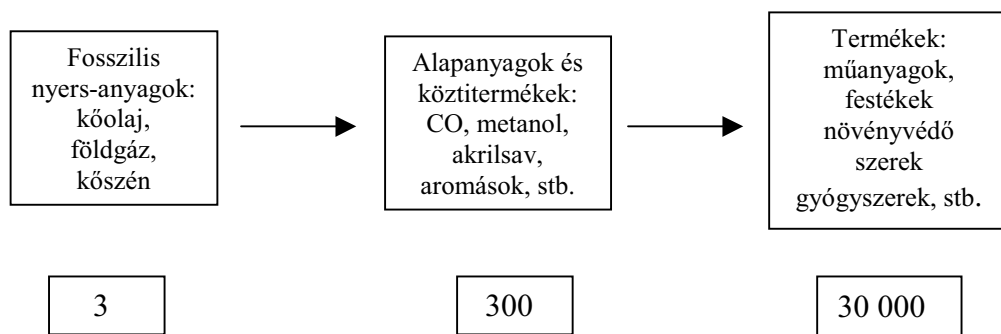
A homogénkatalitikus rendszerek kismolekulák aktiválására képesek, így katalizálhatják a hidrogénezési, izomerizációs, karbonilezési, oxigénezési és egyéb reakciókat, melyek az iparban és a kutatásban igen fontosak.

A katalizátor aktivitása a központi fémion szabad koordinációs helyeitől, vagy annak valószínűségétől függ, hogy ligandum eltávolításával ilyen helyek kialakíthatók-e. Ezért a fémkomplex koordinációs számának kevesebbnek kell lenni a lehetséges maximális értéknél, vagy pedig telített komplexek esetén a fém-ligandum kötéserősségnek olyannak kell lennie, hogy a ligandumot vagy az oldószer-molekulák, vagy hidrogénezés esetén a H-donor illetve H-akceptor molekulák helyettesíteni tudják.

A szóba jöhető központi fémionok, ligandumok és befolyásoló paraméterek nagy száma miatt szinte végtelen a kialakítható rendszerek száma. A végső katalitikus aktivitás a paraméterek finom egyensúlyának eredménye.

## A szén-dioxid ipari alapanyagként történő felhasználásának jelentősége

A világon napjainkban előállított vegyipari termékek száma valahol 20000-30000 <sup>[1]</sup> között mozog, ám a viszonylag nagy szám ellenére mindez csupán néhány nyersanyag felhasználásával készül. A felhasznált szenet szinte kizárólagosan fosszilis forrásokból – nevezetesen ásványolajból, földgázból és kőszénből – nyerjük (1. ábra).



1. ábra

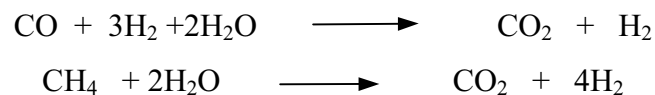
A vegyipar által napjainkban előállított termékek száma

A fent említett szénforrások korlátozott volta az 1970-es évek elején felvetette alternatív szénforrások kiaknázásának a problémáját. A szén-dioxid mindig is nagy figyelemnek örvendett, mivel a természet sikerrel alkalmazza szintetikus építőelemként a fotoszintézis során – amit akár a földi élet alapjának is tekinthetünk.

Bolygónkon a  $\text{CO}_2$  és  $\text{CO}_3^{2-}$  formában rendelkezésre álló szén mennyisége többszörösen meghaladja a kőszén, kőolaj, vagy földgáz

formában rendelkezésre álló tartalékok mennyiségét. Ráadásul ez a forrás gyakorlatilag kimeríthetetlen, különösen, ha figyelembe vesszük, hogy a múlt század közepe – az iparosodás kezdete – óta a légkörbe kerülő „antropogén” CO<sub>2</sub> mennyisége milyen ütemben sokszorozódik (1989-ben az ipari tevékenység folytán levegőbe kerülő CO<sub>2</sub>-dal kibocsátott szén mennyisége megközelítőleg 7·10<sup>9</sup> t volt <sup>[3]</sup>.)

Egy átlagos földgáz tüzelésű hőerőmű 1 MWh energia megtermelése során 400 kg CO<sub>2</sub>-ot juttat a levegőbe, egy ugyanilyen teljesítményű, kőszén tüzelésű üzem kilépő füstgázának (840 kg/h) 14%-a CO<sub>2</sub>. Mindemellett a kereskedelemben elérhető gáznak csak jelentéktelen mennyisége származik ebből a forrásból, többnyire a hidrogén-termelő vízgáz reakció melléktermékeként kapjuk <sup>[3]</sup> :



A légköri szén-dioxid okolható részben az üvegház-hatás felléptéért is. Ipari alapanyagként történő felhasználása ugyan nem a keletkező CO<sub>2</sub> mennyiségét csökkenti, ám fontos szerepe lehetne az elsődleges energiahordozók ésszerűbb felhasználásában. Azon túl, hogy óvja szénforrásainkat, a füstgázokból kimosott CO<sub>2</sub> ipari méretű felhasználása lendületet adhatna a korszerűbb füstgázmosó technikák szélesebb körű elterjedésének, ami jelentősen redukálhatja a légkörbe kerülő CO<sub>2</sub> mennyiséget.

További előnyöket rejt magában a szén-dioxid C1-építőelemként történő felhasználása. Napjaink legelterjedtebb C1-építőblokkjai a karbonil-klorid COCl<sub>2</sub> és a szén-monoxid CO. Mindkettő tárolása illetve

biztonságos kezelése komoly problémát, szigorú balesetvédelmi intézkedéseket jelent. Tulajdonságaiknak a CO<sub>2</sub> tulajdonságaival történő összehasonlítása egyértelműen megmutatja a CO<sub>2</sub> ipari felhasználásának létjogosultságát.(1. táblázat)

Mindemellett a CO<sub>2</sub> széleskörű szintetikus felhasználása valószínűleg még egy darabig várat magára. Ennek oka, hogy a két C=O kettőskötés nagy kötési energiája (532,4 kJ/mol) és a molekula szimmetriájának magas foka, valamint az ebből adódó termodinamikai stabilitása igen megnehezíti az iparilag is fontos reakciók kivitelezését.

Ez a probléma azonban már átvezet a CO<sub>2</sub> redukció termodinamikájának tárgyalására.

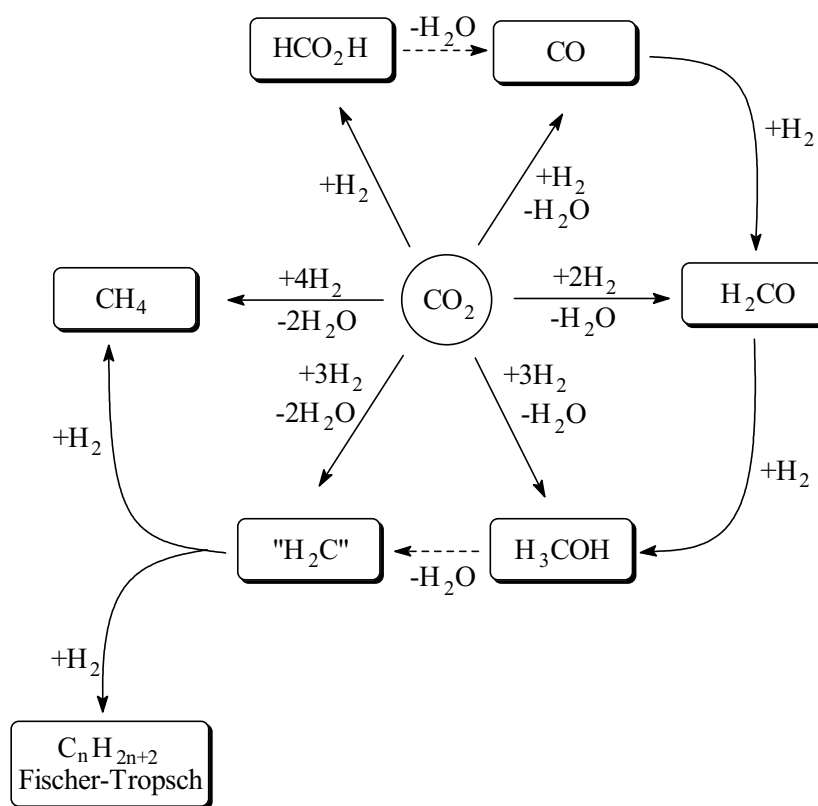
|                                  | CO   | COCl <sub>2</sub>       | CO <sub>2</sub>                     |
|----------------------------------|--|-------------------------|-------------------------------------|
| <b>MAK Érték</b>                 | 30 ppm   | 0,1 ppm                 | 5000 ppm                            |
| <b>Toxicitás</b>                 | 210-szer erősebben kötődik a hemoglobinhoz, mint az O <sub>2</sub> | harcigáz                | 10 tf% a levegőben                  |
| <b>LC<sub>50</sub> (inh., e)</b> | 2444 ppm (4h)  | 110 ppm (30perc)        | -                                   |
| <b>Környezeti veszély</b>        | nagy   | nagyon nagy             | -                                   |
| <b>Éghetőség</b>                 | 12-74 tf% között   | nem                     | nem                                 |
| <b>Forráspont</b>                | -192 °C  | 8 °C                    | -78 °C                              |
| <b>Tárolás</b>                   | csak nyomás alatt, minimum 3,5 Mpa                                 | igen bonyolult          | egyszerű                            |
| <b>Szállítás</b>                 | gázpalackban   | csak kis mennyiségekben | gázpalackban, vagy szilárd formában |

1. táblázat

Ipari szerves szintézisek leggyakrabban alkalmazott C<sub>1</sub> építőelemeinek összehasonlítása <sup>[3]</sup>

**A szén-dioxid hidrogénezésének lehetséges termékei**

A szén-dioxid hidrogénezése egy sor iparilag is fontos alapanyag előállításának lehetőségét hordozza magában, amint az a 2. ábrán látható:



2. ábra

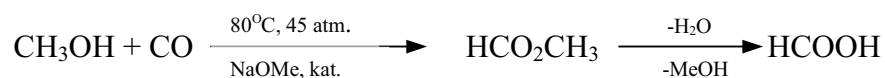
A szén-dioxid redukciójával előállítható termékek

Amint láthatjuk, a CO<sub>2</sub> redukciója több lépésen keresztül akár metán vagy alkánok képződéséhez is vezethet. A fenti reakciók mindegyike megvalósításra került, ám többnyire heterogén katalitikus, szerves oldószerekben végzett, illetve elektroredukciós eljárások keretein belül oldották meg kivitelezésüket. Vizes közegű reakciókban többnyire hangyasav a fő termék, tapasztalták már CO, formaldehid és metán képződését, de metanolt és Fischer-Tropsch típusú termékeket még nem állítottak így elő.

Hangyasavat tiszta formában először Markgraf állított elő 1749-ben vöröshangyák desztillálásával. Napjainkban évente kb. 300 000 tonnányit gyártanak világszerte, melynek legnagyobb részét állati takarmányok adalékanyagaként hasznosítják [2]. A hangyasav a szerves vegyipar legfontosabb alapanyagai közé tartozik. Ebből gyártják a különböző hangyasav észtereket, melyek további hasznos szerves származékok széles skálájának kiindulási anyagai (aldehidek, ketonok, karbonsavak, savamidok valamint az illatszer ipar számos anyaga).

Hosszú évekig az ipari méretű előállítás egyetlen módszere a NaOH + CO nagy nyomású reakciója, majd az azt követő híg kénsavas savanyítás volt. A folyamat melléktermékeként azonban nagy mennyiségű Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> keletkezett.

Napjainkban az előállítás egy kétlépéses folyamaton alapul:



Az első lépésben metil-formiát keletkezik a metanol karbonilezésével, ami a második lépésben hangyasavvá és metanollá hidrolizál (a metanolt

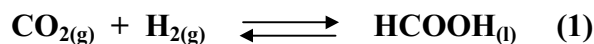
visszanyerik és visszaviszik az első lépésbe). A nettó folyamat tehát a víz és a CO reakciója (ami egyébként megvalósítható viszonylag egyszerű körülmények között aminok jelenlétében).

A hangyasav CO<sub>2</sub> redukció útján történő szintézise ennek a folyamatnak egy érdekes alternatívája: a két reakció energiaviszonyai nagyon hasonlóak. Gázfázisú szén-monoxid és folyadékfázisú víz reakciójában  $\Delta H^{\circ}_{298} = -28,4$  kJ/mol, míg szén-dioxid és hidrogén gázfázisú reakciója esetén  $\Delta H^{\circ}_{298} = -31,6$  kJ/mol.

A hangyasav és származékai CO<sub>2</sub>-ből történő előállítása lehetőséget teremtene évi átlag 10<sup>5</sup> t CO<sub>2</sub> ipari alapanyagként történő felhasználására. Napjainkra az ezzel kapcsolatos tudás elérte azt a szintet, amikor a kutatások folytatása már ipari méretű szintézisek kidolgozásához vezethet.

### **A hangyasav képződés termodinamikája**

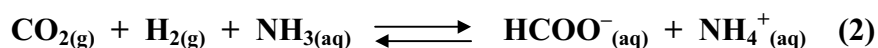
A gázfázisú hidrogén és a széndioxid reakciója (1) exoterm hőszínezetű, azonban a kedvezőtlen entrópieffektus miatt (két gáz reakciójában egy folyadék képződik erős intermolekuláris hidrogénhíd kötésekkel) erősen endergonikus.



$$\Delta H^{\circ}_{298} = -31,6 \text{ kJ/mol} \quad ; \quad \Delta G^{\circ}_{298} = +32,9 \text{ kJ/mol} \quad ; \quad \Delta S^{\circ} = -215 \text{ J/molK}$$



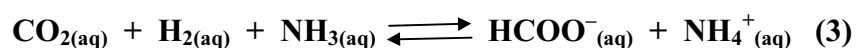
Bázis jelenlétében, ami a keletkező hangyasavat megköti (2), már jóval kedvezőbb érték adódik a standard szabadentalpiára, a reakció termodinamikailag is kedvezményezetté válik.



$$\Delta H^{\circ}_{298} = -84,3 \text{ kJ/mol} \quad ; \quad \Delta G^{\circ}_{298} = -9,5 \text{ kJ/mol} \quad ; \quad \Delta S^{\circ} = -250 \text{ J/molK}$$

A 2. egyenlet természetesen formális, ilyen módon a reakció kivitelezhetetlen.

A maximális konverzió elérése érdekében a kiindulási rendszer és a termékek entrópiái közötti különbséget a lehető legkisebbre kell csökkenteni .



$$\Delta H^{\circ}_{298} = -59,8 \text{ kJ/mol} \quad ; \quad \Delta G^{\circ}_{298} = -35,4 \text{ kJ/mol} \quad ; \quad \Delta S^{\circ} = -81 \text{ J/molK}$$

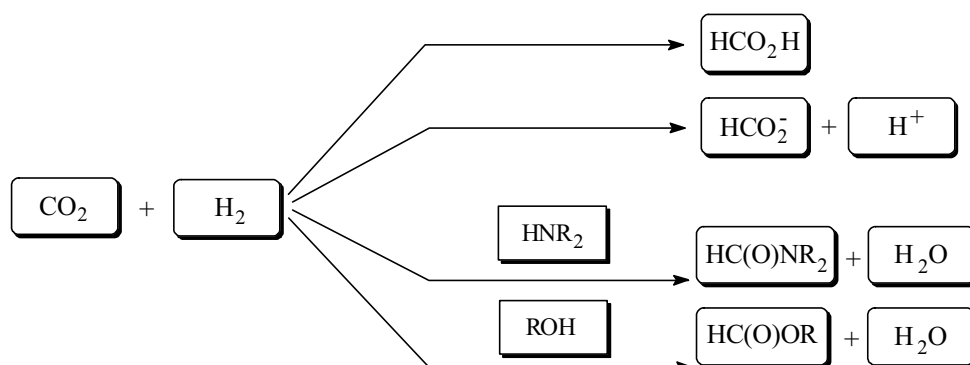
Látható, hogy amennyiben a szén-dioxid redukciója során mind a kiindulási anyagok, mind a reakciótermékek a vizes fázisban vannak jelen, a reakció - az 1. egyenletben leírt folyamathoz képest - termodinamikailag sokkal kedvezményezettebbé válik. Az entrópia-változás jelentős csökkenése mellett a szabadentalpia-változás lényegesen negatívabb lett. Mindemelllett a kinetikai aktiválási gát legyőzéséhez igen aktív katalizátorra van szükség a reakció végbemeneteléhez. A bázis jelenléte azért is nagyon fontos, mert ezek a katalizátorok többnyire

katalizálják a képződött hangyasav szén-monoxiddá és vízzé történő bomlását is (fordított WGSR), a formiát sokét azonban nem.

### A képződő hangyasav oldatbeli stabilizációja

Mivel a hangyasav képződése egyensúlyra vezető reakció, a termékek megkötésével – amellet, hogy a hangyasavat stabilizáljuk – a reakciót a maximális konverzió irányába toljuk el. A bázissal történő megkötésen kívül több módszer terjedt el.

Stabilizációt jelent a savmolekula disszociációja és az ionok solvatációja, a bázikus közeg, ám az igazán eredményes stabilizációt aminok vagy alkoholok alkalmazása jelent. Ekkor a megfelelő formamidok illetve hangyasav észterek keletkeznek.



3. ábra

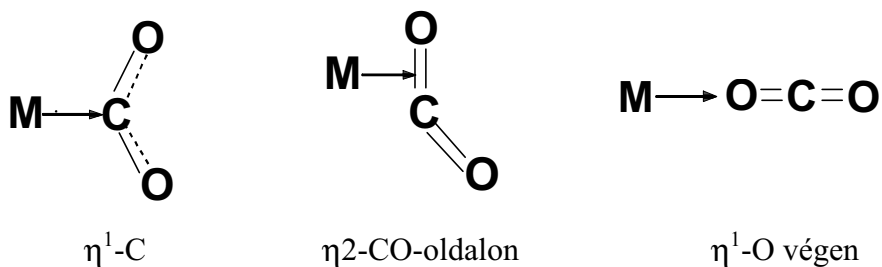
A szén-dioxid hidrogénezése során keletkező hangyasav stabilizálásának lehetőségei

### Az átmenetifém komplexek és a szén-dioxid:

Az átmenetifém komplexek - mint a CO<sub>2</sub> homogénkatalitikus redukciójának lehetséges katalizátorai - az 1970-es évek eleje táján néhány kutatócsoport úttörő munkájának köszönhetően kerültek előtérbe. Az egyik legelső sikeres reakciót Inoue és munkatársai Wilkinson katalizátorral [RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] hajtották végre nemvizes közegben [3].

A CO<sub>2</sub> és az átmenetifém komplexek sztöchiometrikus reakcióinak ismerete igen fontos a katalitikus folyamatok megértése szempontjából. A CO<sub>2</sub> molekula C atomja sp hibrid állapotban van, ahol a C-O távolság (1,16 Å) kisebb, mint a normál sp<sup>2</sup> hibrid szénatomot tartalmazó C=O kettőskötésben. Az oxigén és a szén különböző elektronegativitásai negatív polarizációhoz vezetnek az O atomon és részleges pozitív töltés kialakulásához a szénen. Alapállapotban a CO<sub>2</sub> molekula két, a kötés síkjára merőleges π molekulaorbitállal is rendelkezik. Mindezekből látszik, hogy a molekulában több olyan aktív centrum is van, amely adott esetben a megfelelő központi fémionokkal kölcsönhatásba léphet.

A kölcsönhatások a kapcsolódás geometriája szerint:



4. ábra

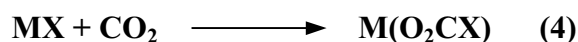
A szén-dioxid központi fémionokhoz való koordinálódásának lehetőségei

Első esetben a CO<sub>2</sub> molekula C atomja kapcsolódik a központi fémionhoz. Ekkor erős kételektronos stabilizáló és töltésátviteli kölcsönhatás lép fel a fématom d<sub>z<sup>2</sup></sub> és a CO<sub>2</sub> molekula üres π\* orbitálja között. Ez a koordinációs mód kedvezményezett, ha a központi fémion egy kétszeresen betöltött, relatíve magas energiaszintű dσ pályával rendelkezik. A kötés kialakulásának energetikai viszonyai akkor a legkedvezőbbek, ha a fémion relatíve alacsony oxidációs állapotban van, ezáltal is csökkentve a taszító elektrosztatikus kölcsönhatások mértékét.

Második esetben a C-O kettőskötés π-kötése alakítja ki a kapcsolatot, ebben az esetben a kölcsönhatás kialakulása pont ellentétes mintát követ: a dπ orbitál lép két-elektronos stabilizációs kölcsönhatásba a CO<sub>2</sub> molekula π\* pályájával. Akkor alakul ki erős kölcsönhatás, ha a dσ pálya, amely a CO<sub>2</sub> molekula felé mutat üres.

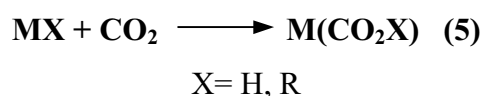
Az első és második kötési módot számos vegyületben röntgen-,krisztallográfias adatokkal erősítették meg. Néhány komplexben a harmadik típusú szerkezet stabilizációja az O atom nemkötő elektronjai és elektrofil atomok (fémek, vagy savas koligandumok protonjai) közötti kölcsönhatással jön létre. A rendelkezésre álló adat igen kevés, de a spektroszkópiai mérések azt sugallják, hogy a fenti feltevés helytálló <sup>[4]</sup>.

A katalitikus hidrogénezés folyamán nem feltétlenül képződnek ilyen jellegű komplexek; szabad CO<sub>2</sub> molekulák reagálhatnak például közvetlenül fém-hidridekkel. A molekula beékelődését megelőzheti egy ligandum disszociációja. A termékek két geometriai elrendeződése valószínűsíthető: gyakoribb forma egy η<sup>1</sup> vagy η<sup>2</sup>-O-n kötött ligandum, mely új C-X kötést tartalmaz

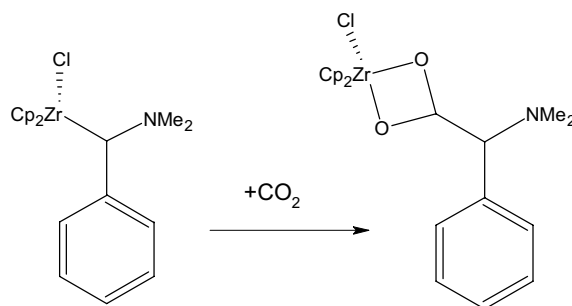




amíg az anomális beépülés útján keletkezett termék egy C atomon kötött ligandum új O-X kötéssel:



A normális beékelődés jól ismert, míg anomális beékelődésre eddig egyetlen példa a  $[\text{Co}(\text{CO}_2\text{H})\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_3]$  komplex <sup>[4]</sup>.

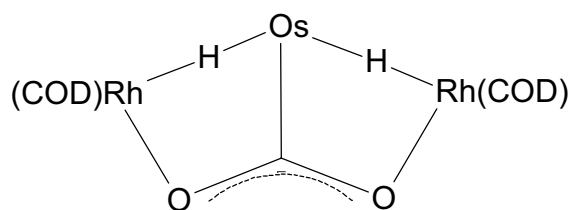


5. ábra

A CO<sub>2</sub> molekula beékelődése.fém-szén kötésbe

A CO<sub>2</sub> molekula kapcsolódhat két vagy több fémcentrumhoz is a C atom és az egyik (vagy mindkét) O atom koordinálódása által. Az irodalomban számos CO<sub>2</sub> hídligandumot tartalmazó komplex került ismertetésre. Különlegesen érdekesek a két, vagy több eltérő fémet tartalmazó komplexek, melyek segítségével különleges tulajdonságú rendszereket fejleszthetünk ki. Mióta az első híradások megjelentek a CO<sub>2</sub> két eltérő elektronikus tulajdonságú központi fémiot tartalmazó

komplexekkel való aktiválásáról, a kutatásokat folyamatos érdeklődés kíséri <sup>[8]</sup>.

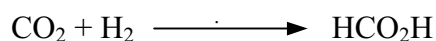


6. ábra

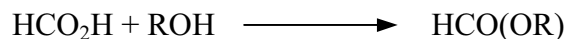
CO<sub>2</sub> beépülése három fémiont tartalmazó komplexbe

### Hidrogénezés szerves oldószerekben

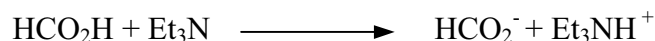
Az ideális körülményekre felírt folyamat:



Alkoholokban:



Et<sub>3</sub>N jelenlétében:



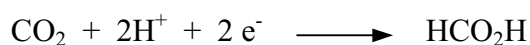
A kutatások Vol'pin 1972-es közleménye - melyben metanolos oldatban CO<sub>2</sub> és H<sub>2</sub> reakciója révén metil-formiát képződését írják le<sup>[22]</sup> - nyomán indultak meg. Kicsivel később Y. Inoue és munkatársai közöltek kutatási eredményeket az átmeneti fémek 1,2-bisz-(difenilfoszfino)etán (diphos) és PPh<sub>3</sub>, komplexeivel [Pd(diphos)<sub>2</sub>], [Ni(diphos)<sub>2</sub>], [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], [RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], [RuH<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], és [IrH<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] végzett vizsgálataikról<sup>[6]</sup>.

A ruténium komplex alkalmazása is sikeresnek bizonyult a hidrogénezés során. Benzolban, szobahőmérsékleten, 50 bar nyomáson (CO<sub>2</sub> / H<sub>2</sub> 1:1), Et<sub>3</sub>N bázis mellett, [RuH<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] katalizátorral állítottak elő hangyasavat. A katalitikus ciklusok száma igen alacsony volt: 87 ciklus 20 óra alatt. (Ugyanezt a reakciót 100 °C-on Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bázissal kivitelezve 4 óra alatt 169 katalitikus ciklus zajlott le) <sup>[4]</sup>. A szerzők megjegyzik, hogy már nagyon kis mennyiségű víz hozzáadása is jelentősen meggyorsítja a reakciót. Nem valószínű, hogy ez a hatás az oldószer fizikai tulajdonságainak megváltozására jelentkezik, mert 10 ml benzolban ugyanolyan hatása volt 0,1 mmol víznek, mint a rutinszerűen használt 500 mmolnyi mennyiségnek (ami viszont már kétfázisú rendszert jelent).

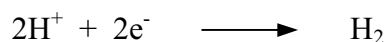
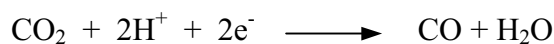
Lau és Chen 60 bar össznyomáson (CO<sub>2</sub> / H<sub>2</sub> ; 1:1), etanol oldószerben, [cisz-{Ru(6'6-Cl<sub>2</sub>bpy)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>}(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] és Et<sub>3</sub>N jelenlétében, 8 óra reakcióidő alatt már 5000 katalitikus ciklust regisztráltak <sup>[5]</sup>. Munkájuk során bebizonyosodott, hogy a hangyasav Et<sub>3</sub>N bázissal történő megkötése a reakcióelegyben jelentősen növeli a katalitikus ciklusszámot.

Természetesen a fentiekén kívül is számos rendszert fejlesztettek ki a CO<sub>2</sub> redukciójára, amelyben a hidrogénezés szerves oldószerben folyik. Fontos csoportot képeznek az elektroredukciós eljárások.

A katód folyamat termeli a hangyasavat:



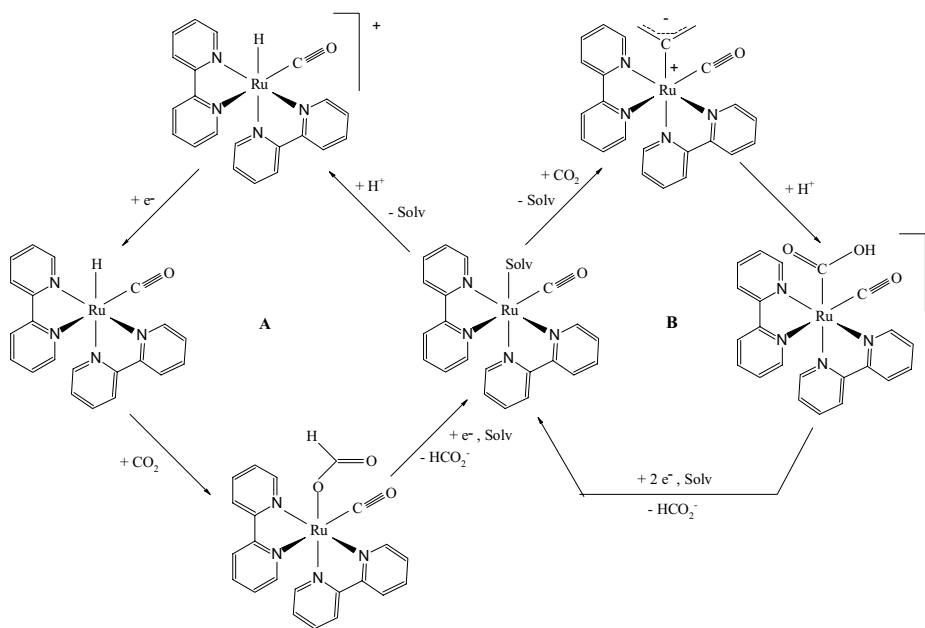
Mellékreakciók:



A reakciókörülmények megválasztására még ugyanazon katalizátor alkalmazásakor is ügyelni kell. A CO<sub>2</sub> elektrokémiai redukcióját katalizáló Ru komplexek közül a legkiterjedtebben tanulmányozottak a [Ru(bpy)<sub>2</sub>(CO)(L)]<sub>n+1</sub> (L=CO, n=2; L=H, n=1) típusú vegyületek. Nagymértékű szelektivitásával az elektrokémiai rendszerekben használt katalizátorok közül kitűnik a [Ru(bpy)(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. Például a [Ru(bpy)<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> forma jelenlétében majdnem kizárólag CO és H<sub>2</sub> képződik DMF/H<sub>2</sub>O 1:1 elegyben pH=6.0-n. Ugyanakkor pH= 9.5-en máskülönben egyező reakciókörülmények között a CO/H<sub>2</sub>/HCO<sub>2</sub><sup>-</sup> arány 2:2:3 . Acetonitrilben ugyanez a katalizátor 80%-nál jobb hatásfokkal termeli a hangyasavat. A katalizátor nagy szelektivitása a belőle az elektród felületén képződő polimer-filmnek köszönhető (ebből a szempontból a rendszer átmenetet képez a homogén és a heterogén katalitikus rendszerek között). A katalízis mechanizmusát a 7. ábra szemlélteti, két, egymástól függetlenül létező ciklusban, melyek mindegyike tartalmaz egy közös, katalitikusan aktív intermediert, nevezetesen a kétszeresen redukált szolváto-komplexet, a [Ru<sup>0</sup>(bpy)<sub>2</sub>(CO)(Solv)]-ot.

A ciklusok részletes tárgyalására nem térek ki, azt azonban mindenképp látni kell, hogy az “A” körben a formiát csoport egy CO<sub>2</sub> molekulának az M-H kötésbe való beékelődésével jött létre, míg a “B” körben egy metallo-karbonsav képződött az η<sup>1</sup>-CO<sub>2</sub> komplex protonálódásával. Végülis a metallo-karbonsav redukciója vezetett a formiát-anion kihasadásához.

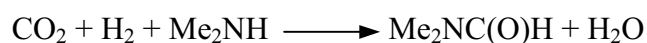




7. ábra

A CO<sub>2</sub> Ru-komplexek által katalizált elektrokémiai redukciójának mechanizmusa<sup>[3]</sup>

Mivel a CO<sub>2</sub> aktiválására alkalmas új katalitikus rendszerek kutatása igen dinamikus fejlődik, napról napra jelennek meg újabb és újabb közlemények a témában. Az eddigi legmagasabb óránkénti katalitikus ciklusszámot nemvizes rendszerben Baiker és társai érték el<sup>[9]</sup>. [RuCl<sub>2</sub>(dppe)<sub>2</sub>] katalizátorral dolgozva 150 000 óránkénti katalitikus ciklusszámot értek el a következő reakcióban, ahol maga az amin szolgált oldószerként:



Jessop és munkatársai a különböző szerves és szervetlen bázisoknak és az alkoholoknak a CO<sub>2</sub> redukció sebességére gyakorolt hatását vizsgálták [RuCl(OAc)(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] katalizátor jelenlétében.<sup>[25]</sup> A folyékony bázisok oldószerként is szolgáltak, a szilárd bázisok esetén metanol volt az oldószer. Az alkoholok vizsgálata során tiszta Et<sub>3</sub>N-ban kivitelezve a reakciókat azt találták, hogy valamilyen protonforrás (mely lehet alkohol, víz, vagy egyéb) jelenléte nélkül nem megy végbe a reakció. A reakciósebesség annál nagyobb, minél savasabb karakterű az alkohol, általánosan elmondható, hogy azok az alkoholok bizonyultak hatásosnak, melyeknek a vizes skálán értelmezett pK<sub>s</sub> értéke alacsonyabb, mint az alkalmazott protonált amin pK<sub>s</sub> értéke.

Szerves bázisok alkalmazása esetén azok a bázisok fejtettek ki jelentős reakciósebesség-növelő hatást, melyek közepes bázicitást mutatnak (konjugált savpárjuk pK<sub>s</sub> értéke 8 és 12 közé esik). Ezek közül is a DBU alkalmazása esetén képződött 1 óra alatt a legtöbb hangyasav. Hatástalan, vagy éppenséggel a reakciót gátló anyagnak bizonyultak azok a vegyületek, melyek bázicitása kívül esik a fent megjelölt tartományon. A nagyon gyenge bázisok termodinamikailag voltak alkalmatlanok a képződő hangyasav deprotonálására és stabilizációjára, míg az erős bázisok esetén többnyire oldhatósági problémák léptek fel.

Hatástalannak bizonyultak a szervetlen bázisok – Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOH, KOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub> - is, tekintet nélkül báziserősségükre.

### **Szuperkritikus állapotú CO<sub>2</sub> homogén hidrogénezése**

Ha kritikus nyomása (73 bar) fölött a CO<sub>2</sub>-ot 31 °C-nál magasabb hőmérsékletre hevítjük, ún. szuperkritikus állapotba kerül, sűrűsége a folyadék és gáz fázis sűrűsége közötti értéket vesz fel. A szuperkritikus

állapotú szén-dioxid számos anyagot képes oldani, így a sűrűségtől függően különösen nagy mennyiségű hidrogént is, jó közeget biztosítva ezáltal saját hidrogénezéséhez.

Jól oldódó katalizátora a fenti folyamatnak a  $[\text{RuH}_2\{\text{P}(\text{CH}_3)_3\}_4]$  is. A reakció sokkal gyorsabb az olyan folyékony oldószerekben mért értékeknél, mint pl. a THF,  $\text{Et}_3\text{N}$ , MeOH,  $\text{CH}_3\text{CN}$  vagy a víz egyébként azonos reakciókörülmények között. Metil-formiát  $\text{sc.CO}_2$ -ban vagy  $\text{sc.CO}_2$  alatt metanolban történő szintézisének előzetes vizsgálatai nagyon nagy reakciósebességet mutattak ki ( $\text{TOF}=1400 \text{ h}^{-1}$ ).  $[\text{RuH}_2\{\text{P}(\text{CH}_3)_3\}_4]$ -mal végezve a hangyasav vagy a DMF szintézisét, az eddigi szubkritikus rendszernél sokkal hatékonyabb katalízissel találkozunk <sup>[4]</sup>. A nemvizes közegű reakciónál már említett Baiker és munkatársai, szuperkritikus körülmények között is kiugróan magas katalitikus ciklusszámot értek el a N,N-dimetil-formamid szintézisében. Egy mól katalizátoron egy óra alatt 360000  $\text{CO}_2$  molekula alakult át. Az összes katalitikus ciklusszám 740000 volt, ami jól mutatja a katalizátor alkalmazhatóságának felső határát az adott körülmények között.

A rendszer kiemelkedően nagy hatékonyságának okai:

- a folyékony oldószerekhez képest több nagyságrenddel nagyobb diffúziós koefficiensek
- az erős szolvátburok hiánya
- a nagy  $\text{H}_2$  és  $\text{CO}_2$  koncentráció
- a reakciók irreverzibilitása az adott körülmények között

### **Vizes közegű reakciók**

A vizes közegben történő hidrogénezés megvalósítása egy különlegesen hasznos lépés a szén-dioxid ipari alapanyagként történő felhasználása felé. A víz általánosan alkalmazott oldószer az ipari gázokból történő CO<sub>2</sub> kinyerés során, tehát a különböző aminok oldatai mind abszorbensként, mind reakcióközegként szolgálhatnak.

Bár különböző alkohol-víz elegyekben sikeresen használtak olyan átmenetifém komplexeket, melyek vizes oldatban oldhatósági problémák miatt nem alkalmazhatók, sajnos az eredmények néhány kivételtől eltekintve messze elmaradtak a tisztán szerves oldószerben lejátszódott reakciók eredményei mögött. Igen széles körben tanulmányozták a Rh komplexei által katalizált folyamatokat, a Ru-komplexek alkalmazása azonban jóval kevésbé elterjedt, ami talán annak köszönhető, hogy mind a heterogén katalitikus technológiákban, mind a szerves oldószeres alkalmazásokban, a Rh-vegyületek egészen az utóbbi időkig általában aktívabbnak bizonyultak.

Hangyasav, illetve a megfelelő formiátok képződését észlelték NEt<sub>3</sub>-nal lúgosított etanol-víz elegyben (a víz részaránya tipikusan 20 térfogat % volt)<sup>[12]</sup>. 60 °C-on, 60 bar össznyomáson (CO<sub>2</sub> / H<sub>2</sub> 1:1), a RuCl<sub>3</sub> maga is katalizálta a folyamatot. Ehhez képest, ha a rendszerhez PPh<sub>3</sub>-t adtak, a hangyasav képződése jelentősen meggyorsult, a 17 h<sup>-1</sup> –es eredeti TOF 40-re növekedett a fölös mennyiségben adagolt foszfin hatására. A rendszerből [RuH<sub>2</sub>(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] izolálható, amiről feltételezik, hogy a reakció katalitikusan aktív köztiterméke. A reakció egyik legérdekesebb jellemzője, hogy az etanol nagy részaránya ellenére sem keletkezett etil-formiát, a mérések tiszta hangyasav keletkezését erősítették meg.

A téma fontosságát mutatja, hogy bár konkrét gyártást nem ismerünk, ipari szabadalmak léteznek a CO<sub>2</sub> molekuláris hidrogénnel

történő redukciójára. Egyik ilyen alkalmazás, amikor i-PrOH/H<sub>2</sub>O elegyben kivitelezett reakcióban [RuCl<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> katalizátor alkalmazásával Et<sub>3</sub>N jelenlétében hajtották végre a CO<sub>2</sub> redukcióját. 108 bar nyomáson, 27 % CO<sub>2</sub> és 81 % H<sub>2</sub> összetételű gázelegy mellett, 80 °C hőmérsékleten, óránként 1300 katalitikus ciklust regisztráltak. Meg kell azonban jegyezni, hogy a teljes reakcióidőt nem adták meg, a TOF 20 perces reakció mellett, a legnagyobb közölt konverzió alapján lett kiszámítva<sup>[13]</sup>.

Az első teljesen vizes közegben elvégzett reakciót 15 évvel az első vízdoldható katalizátorral elvégzett reakció után közölték. Taqui Khan és munkatársai a vízgáz reakciót katalizáló [K{Ru(EDTA-H)Cl}•H<sub>2</sub>O]-val dolgozva azt találták, hogy semleges vizes oldatban 20 bar nyomáson (CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub> 3:17) 40°C-on hangyasav képződött (TOF=375)<sup>[7]</sup>. (Ezzel a közleménnyel kapcsolatban megjegyezném, hogy a kísérleteket megismételve, saját méréseim szerint a fent leírt reakcióban 10 bar össznyomáson (CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> 1,5:8,5) sohasem keletkezett hangyasav, vagy bármilyen formiát.)

Leitner és munkatársai a [RhCl(TPPTS)<sub>3</sub>] és a [RuCl<sub>2</sub>(TPPTS)<sub>4</sub>] komplexeket tartalmazó rendszereket vizsgálták. Azt találták, hogy megfelelő körülmények között mindkét komplex oldata katalitikusan aktívnak mutatkozik, ám a Rh komplex katalitikus aktivitása jelentősen meghaladja a Ru komplexét. A keletkező hangyasavat különböző aminokhoz kötötték (DMA, MEA, DEA, TEA). Vizsgálataik szerint az aminoknak összetettebb szerepe van a katalitikus ciklusban a HCOOH stabilizálásánál, ugyanis amin jelenléte nélkül nem tapasztaltak hangyasavképződést. A maximális sebességű hangyasavtermelés Me<sub>2</sub>NH jelenlétében ment végbe, míg legkevesebb termék Et<sub>3</sub>N jelenlétében

képződött. Ez ellentétben áll a szuperkritikus állapotban illetve a dipoláris aprotikus oldószerekben tapasztaltakkal. Nem mutatható ki világos összefüggés az amin bázicitása és katalitikus ciklusszám között, ugyanakkor a képződött HCOOH mennyisége és az amin által felvett CO<sub>2</sub> mennyisége kapcsolatban van.

| <b>c(Rh)<br/>[mM]</b> | <b>amin</b>        | <b>c<sub>amin</sub><br/>[M]</b> | <b>t<br/>[h]</b> | <b>T<br/>[°C]</b> | <b>HCOOH<br/>konc. [M]</b> | <b>TON</b> | <b>TOF<br/>[h<sup>-1</sup>]</b> |
|-----------------------|--------------------|---------------------------------|------------------|-------------------|----------------------------|------------|---------------------------------|
| 5,41                  | -                  | -                               | 12               | 23                | -                          | -          | -                               |
| 2,02                  | Me <sub>2</sub> NH | 3,53                            | 24               | 23                | 3,5                        | 1733       | 1364                            |
| 2,02                  | Me <sub>2</sub> NH | 3,53                            | 0,5              | 42                | 1,89                       | 936        | 3089                            |
| 2,02                  | Me <sub>2</sub> NH | 3,53                            | 0,5              | 61                | 1,42                       | 703        | 4681                            |
| 2,02 *                | MEA                | 3,53                            | na.              | 25                | na.                        | na.        | 35                              |

\* a cikkben nem adtak meg konkrét értékeket sem a hangyasav koncentrációjára, sem a reakcióidőre

## 2. táblázat

[RhCl(TPPTS)<sub>3</sub>] tartalmú CO<sub>2</sub> redukcióra alkalmas rendszerek jellemzői

### Az irodalmi eredmények összefoglalása

Mint láthattuk, a CO<sub>2</sub> redukcióját szerves oldószerekben igen sikeresen valósították meg. Ezeknek a módszereknek azonban nagy hátránya, hogy az alkalmazott oldószerek nem teszik lehetővé a széles körben elterjeszhető, modern ipari eljárások kidolgozását a környezet

súlyos terhelése, vagy komoly költségeket igénylő utófeldolgozás, oldószer-regenerálás nélkül.

Alternatívaként a szuperkritikus állapotban, vagy a vizes közegben végzett reakciók jöhetnek szóba.

Szuperkritikus szén-dioxidban nagy sebességgel folyik a redukció, de igen költséges a technológia. A módszerek fejlődése, az alkalmazott berendezések tökéletesítése azonban valószínűleg megnyitja az utat a szuperkritikus módszerek szélesebb körű elterjedése előtt is.

Vizes közegben a  $\text{HCO}_3^-$  és a  $\text{CO}_3^{2-}$  -ionok nagy termodinamikai stabilitása, és a  $\text{H}_2$  kis oldhatósága jelent problémát. A sikeres reakciókat többnyire valamilyen alkohol-víz elegyben hajtották végre, ahol az alkohol mind a hidrogén, mind a katalizátorok oldhatóságát kedvezően befolyásolta.

Kevés irodalmi adat áll rendelkezésre a vízben, alkohol, vagy amin nélkül végrehajtott reakciókról. Azok a folyamatok, melyekben számottevő átalakulás történt, mindig igényelték valamilyen bázis, többnyire szerves aminok jelenlétét.

A doktori munkámban közölt eredményekkel, a szerves oldószert nem alkalmazó, tisztán vizes közegű, a  $\text{CO}_2$  homogénkatalitikus redukciójával kapcsolatos ismeretek bővítéséhez szeretnék hozzájárulni.

## A kísérleti munka

Az MTA-DE Homogénkatalízis Tanszéki Kutatócsoportban különböző rendszerek homogénkatalitikus hidrogénezésére alkalmas átmenetifém katalizátorok kifejlesztése, előállítása és vizsgálata folyik. Jómagam Ru, Rh, Ir központi fémionhoz kötött PTA és TPPMS komplexek hatását vizsgáltam a  $\text{CO}_2 - \text{H}_2$  reakciókban. E dolgozat tárgyát a  $[\text{RuCl}_2(\text{TPPMS})_2]$  komplexszel, illetve annak származékaival végzett vizsgálatok képezik.

A TPPMS komplexeket már sikerrel alkalmazták Joó és munkatársai a legkülönbözőbb telítetlen C=C kettős kötések és C=O kötések redukciójára. Ez a tény, valamint Leitner eredményei<sup>[3]</sup> készítettek a jelen munkában való kipróbálásukra.

**Felhasznált vegyszerek:** a gázokat a Linde cég szállította, felhasználásuk közvetlenül a gázpalackból történt. A hidrogén 99,9% tisztaságú, a többi gáz 99,99% volt. Az inert atmoszféra biztosítására használt argont és esetenként nitrogént, oxigénmentesítő, majd nedvességmegkötő tölteten vezettük keresztül.

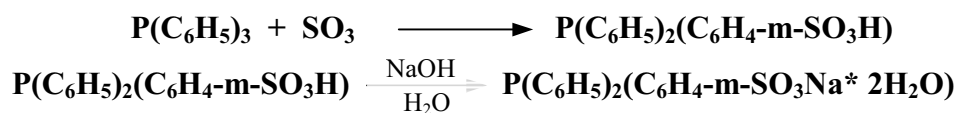
A foszforsav oldatokat tömény foszforsavból (63,5% , Finomvegyyszer Szövetkezet Budapest, alt.) hígítottam, a preparálásokhoz 96%-os etanolt (Spektrum3D, puriss.) használtam. A dimetil-amin oldatokat kereskedelemben kapható (VEB Laborchemie) 33%-os oldatból készítettem, az NMR vizsgálatokhoz 99,9%-os  $\text{D}_2\text{O}$ -t és  $\text{CD}_3\text{OD}$ -t (Isotech) használtam.



A további vegyszerek Aldrich, Fluka és Reanal gyártmányú, alt. minőségű vegyszerek voltak, melyeket közvetlenül, további tisztítás nélkül alkalmaztam. A  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -t a Johnson-Matthey bocsátotta rendelkezésünkre (Ru tartalom 41,63%).

### **A meta-szulfofenil-difenil-foszfin és Ru-komplexei**

A TPPMS nátrium sóját először 1958-ban állították elő vízoldható foszfin komplexek előállítására céljából.



A TPPMS-t az irodalomban közölt adatok alapján állítottam elő<sup>[15]</sup>.

A só oldhatósága szobahőmérsékleten 12 g/l, oldatából 2 kristályvízzel kristályosodik, de vízmentes formája is előállítható. A szilárd, száraz TPPMS levegőn stabilis, de oldatban könnyen oxidálódik. A TPPMS felületaktív anyag, semleges vizes oldatban micellákat képez. Számos, a hirogénézést, hidroformilezést, C-C kötés kialakítását katalizáló komplexben szerepel a TPPMS ligandumként<sup>[14]</sup>.

**Ruténium(II)-dikloro-bisz-[(meta-szulfonátofenil)-difenil-foszfín]**  
**előállítása és jellemzése**

100 ml-es Schlenk-edényben 10 ml 96%-os EtOH-t Ar átbuborékolatásával és 10 perces refluxáltatással oxigén-mentesítettem, és 1,2 g (3 mmol) TPPMS-t oldottam fel benne. A szilárd anyag nehezen oldódott, az oldat nem teljesen tiszta, inkább enyhén opálos, selymes kinézetű volt. 125 mg (0,5 mmol)  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -t adtam hozzá Ar atmoszféra alatt. A TPPMS csak ezután oldódott fel maradék nélkül. A sötétbarna - ibolyaszínű oldatban 10 perc elteltével világos, vöröses-barna csapadék jelent meg. A reakcióelegyet még 120 percig refluxáltattam, majd jeges vízben 5 perc alatt lehűtöttem. Ezután szobahőmérsékleten még 30 percig kevertettem. A csapadékot Schlenk-szűrőn Ar alatt leszűrtem, 5 ml hideg etanollal, majd 5ml hideg acetonnal mostam, és előbb Ar áramban majd később vákuumban  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  fölött egy éjszakán át szárítottam.

KBr pasztillában felvéve a komplex IR spektrumát a  $\text{SO}_3^{2-}$  csoport karakterisztikus rezgése  $\nu(\text{SO}_3)$   $1194 \text{ cm}^{-1}$ -nél jelentkezik.  $\text{D}_2\text{O}$ -val készült oldatának 200 MHz-es készüléken felvéve a  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumát, két széles szingulet jelet kapunk 55,3 és 54,8 ppm-nél.

A téglavörös por jól oldódik vízben, kevésbé THF-ban, etanolban, és acetonban, vagy dietil-éterben oldhatatlan. Kémiai sajátságai a  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  kémiai tulajdonságaihoz hasonlóak. A szilárd, száraz

anyag a levegő oxigénjével szemben mérsékelten stabilis, száraz, sötét helyen néhány hónapig bomlás nélkül eltartható. Vizes oldatban, levegőn gyorsan oxidálódik, Ru(III) tartalmú termékeket és foszfin-oxidot eredményezve.

### **Ru(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(TPPMS)<sub>2</sub> komplex előállítás**

Bemértem 97,2 mg RuCl<sub>2</sub>(TPPMS)<sub>2</sub> komplexet, és 80 mg TPPMS-t. Inert körülmények között feloldottam 10 ml oxigénmentesített pH=8,3 pufferben, amit 0,1 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> oldatból készítettem H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-as savanyítással. A pH értéket folyamatos pH-metriás mérés mellett állítottam be.

A komplex teljes oldódása után – amit enyhe melegítéssel segítettem – a visszahűtött oldathoz 0,4 ml pufferben oldott 16,8 mg NaHCO<sub>3</sub>-ot adtam. A kiindulási komplex oldata ilyen töménységben sötétbarna, vörös árnyalattal, ami a NaHCO<sub>3</sub> hatására halványabb lesz, kicsit sárgásabb.

Az oldatot sötét helyre eltettem, amiből másnapra citromsárga csapadék vált ki. A leválás sebessége függ a pH-tól, néhány nap állás után az oldat a csapadék felett majdnem színtelen, citromsárga árnyalatú. Ha kissé lúgosabb, vagy savasabb puffert használok, akkor a csapadék állaga zselészerű, nehezen szűrhető.

Az inert szűrés előtt 1 cm<sup>3</sup> acetonnal összeráztam a csapadékos oldatot, ez segített a részecskék aggregációjában. A szűrőn a csapadékot először hideg vízzel, majd acetonnal mostam, és megszáritottam.

Száritás után az anyag sötétlila por, mely nagyon kevésbé oldódik vízben, kevésbé oldódik etanolban, és acetonban, ellenben metanolban jól

oldható. Légnedvességgel, vagy vízzel érintkezve újra sárga lesz. A folyamat reverzibilis.

A levegő oxigénje lassan oxidálja a száraz komplexet is, metanolos oldatban az oxidáció igen gyorsan végbemegy.

KBr pasztillában felvéve a komplex IR spektrumát a  $\text{HCO}_3^-$  csoport karakterisztikus rezgése  $\nu(\text{CO}_3^{2-})$   $1\text{ cm}^{-1}$ -nél jelentkezik. A  $\text{CD}_3\text{OD}$ -ban készült  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumában 51,0 ppm-nél található szingulett a komplexben lévő P jele. A  $^{13}\text{C}$  spektrumban a komplexbe beépült  $\text{HCO}_3^-$  kémiai eltolódása 170,3 ppm.

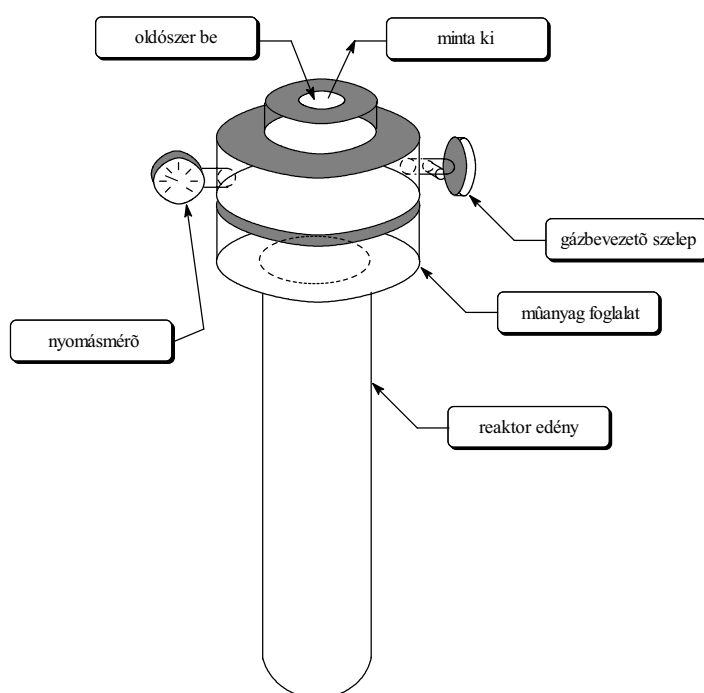
### **A kísérleti technikák:**

Mivel az átmeneti fémek különböző komplexeit sikerrel használták szerves oldószerekben, ezért célom olyan katalitikus rendszer kifejlesztése volt – akár a szerves közegben lejátszatott reakciók analógiájára – amely alkalmas a vízben fizikailag, vagy kémiaiilag kötött  $\text{CO}_2$  hidrogénezésére.

Választásom katalizátorként a vízoldható  $[\text{RuCl}_2(\text{TPPMS})_2]$  komplexre esett. A reakciókat házi készítésű nyomásálló üvegreaktorban hajtottuk végre, termosztálást alkalmazva.

A kísérleti berendezés a 8. ábrán látható. A reaktor fala speciális üvegből készült, maximális nyomásterhelése 12 bar. A munka folyamán biztonsági okokból az általam használt legnagyobb nyomás 10 bar volt, emellett sűrű szövésű acélháló vette körül a reaktort az esetleges robbanás okozta sérülések elkerülése végett. A katalizátor - és a kísérletektől függő esetleges adalékok - bemérése után a gázbevezető csapon keresztül

vákuum alá helyeztem a rendszert. A vákuum után argonos öblítés következett, és a műveletet még ötször megismételtem. Az oldószert - mely vákuum és Ar alatt oxigén-mentesített víz, illetve az ebből készült  $H_3PO_4$ , foszfát-puffer, DMA vagy  $NaHCO_3$  oldat volt - a reaktor tetején található, szilikongumi szeptummal zárt nyíláson keresztül, üvegfecskendővel adtam be. A mintavétel szintén ezen a nyíláson keresztül, üvegfecskendővel, és speciálisan hosszú tűvel történt. A reagáló gázok beadagolása megfelelő reduktorral ellátott gázpalackokból közvetlenül történt.



8.ábra

Nyomásálló üvegreaktor nyomásmérő feltétellel

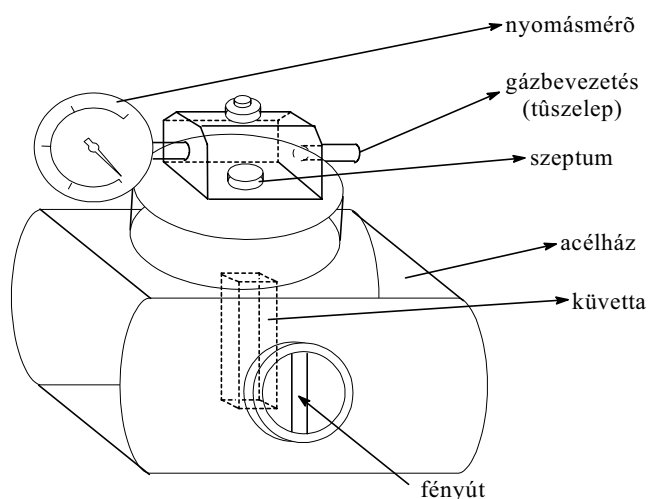
A nyomásértékeket a reakcióedényen lévő csap és manométer segítségével állítottam be. A reakcióelegy keverését egy mágneses keverő

biztosította, az oldatok hőmérsékletét ultratermosztáttal összekötött, duplafalú üveg edényben lévő etilén-glikol fürdő tartotta állandó értéken.

Minden reakció után – mivel a katalizátor mind a képződés, mind a hangyasav bomlása irányába is gyorsíthatja az egyensúlyi folyamatot – 20 percre jeges fürdőbe helyeztem a reaktorokat, majd csak miután már az egész reaktor lehűlt, engedtem le a nyomást.

A mintákat közvetlenül mintavétel után minden esetben 0,45  $\mu\text{m}$ -es Porafil membránszűrőn szűrtem.

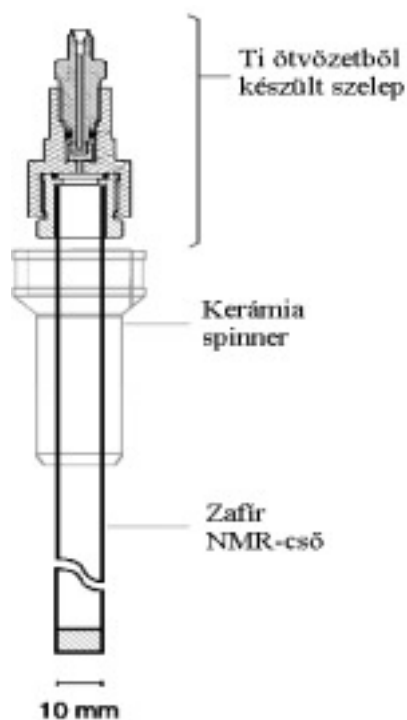
A spektrofotometriás méréseket házilag készített nyomásálló küvetában végeztem. A spektrumokat Hitachi U2000 típusú készülékkel vettem fel, az adatgyűjtés számítógéppel történt, az adatokat U2000 és Excel97 programokkal értékeltem ki.



9. ábra

Nyomásálló küvetta sematikus rajza

Mivel a nyomásváltozás hatására a belső plánparalel küvették több esetben eltörtek, a mérésekhez kör keresztmetszetű küvettékat használtam, melyek üvegből készültek.



10. ábra

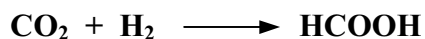
120 bar-ig nyomásálló zafír NMR cső metszete

Méréseinket az Lausanne-i Egyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Intézetében elvégzett nagynyomású, és a helyben kivitelezett atmoszférikus nyomás alatti NMR vizsgálatok adatai egészítették ki. Az atmoszférikus nyomáson végzett mérések Bruker AM360 típusú készüléken folytak, a nagynyomású mérések pedig szintén Bruker DRX400 típusú NMR-en történtek.

Az infravörös spektrumokat PE Paragon 1000 FT IR készüléken, KBr pasztillában vettem fel.

### **A reakció termékeinek elválasztása:**

A szén-dioxid – hidrogén reakcióra az alábbi egyenlet írható fel:



A hangyasav kimutatását, elválasztását a katalizátortól és az oldatban jelen lévő többi molekulától nagynyomású folyadékkromatográfiával valósítottam meg. Mint az a 11. ábráról látható, a katalizátorból adódó csúcsok mellett, ha csak a fenti reakció játszódik le, és nem használunk semmi külön hozzáadott anyagot a folyadékkromatográfiás elválasztás során, csak a hangyasav csúcsának a megjelenésével kell számolni.

### **A készülék:**

- Waters 501 HPLC
- SUPELCOGEL<sup>®</sup> 610H sztírol-divinil-benzol alapú ioncserélő kolonna
- Waters 490E UV/VIS detektor
- Saját készítésű kolonnatermosztát
- Rheodyne injektor 10µl-es bemérőhurokkal

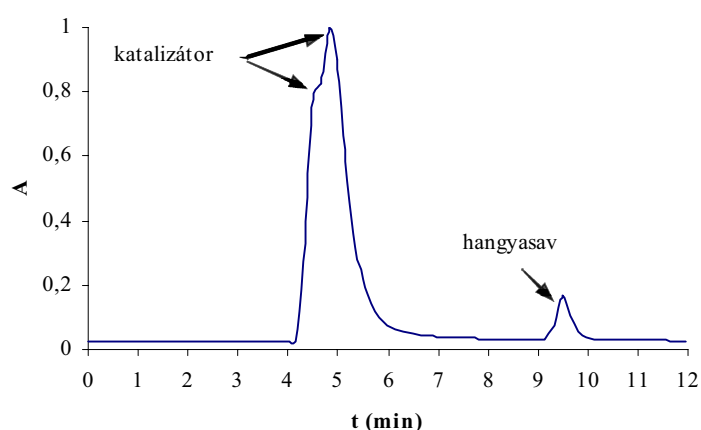


Eluens: 0,1%-os foszforsav oldat (0,45  $\mu\text{m}$  pórusátmérőjű, Millipore membránszűrőn szűrve)

Áramlási sebesség: 1 ml/perc

Hőmérséklet: 30 °C

Detektálás hullámhossza: 210 nm (az elválasztást 205 nm-en és a kolonnáról a töltet esetleges bomlásából adódó aromás szennyezők kiszűrése érdekében 254 nm-en is követtem).



11. ábra  
A reakcióelegy kromatogramja

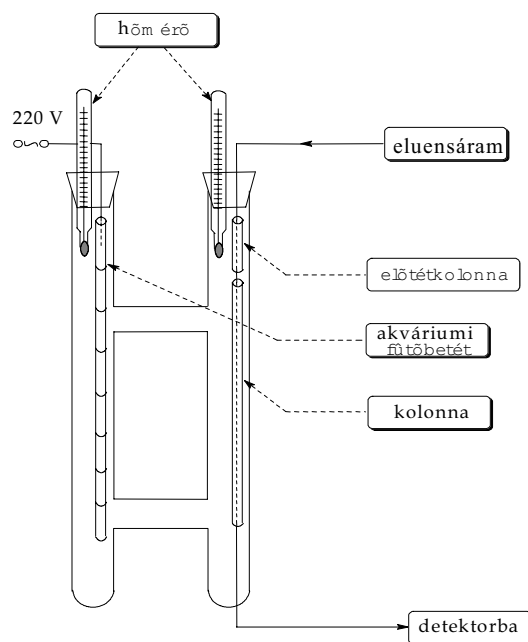
A csúcsok élesek, szépen elválnak, ám meg kell jegyezni, hogy az elválasztás igen érzékeny a körülmények változtatására. A hőmérséklet kismértékű ingadozása a retenciós idők jelentős megváltozását vonja maga után. A kolonna nagyon érzékeny a felvitt anyagmennyiségre; 20  $\mu\text{l}$ -es bemérőhurok esetén értékelhetetlen elmosódott csúcsokat kaptam.

A termosztálást saját készítésű kolonnatermosztáttal oldottam meg (12. ábra). A termosztátban a víz gravitációs úton kering, meglepően jó

hatásfokkal. Kimértem a kolonna mentén a hőmérsékletgradienst, ami az egész hossza nézve 1°C volt.

Vizsgálataim során végeztem gázkromatográfiás méréseket is. A kromatografálás körülményei:

- Chrom 5 készülék láng-ionizációs detektorral
- 80/100 Chromosorb + 10% Carbowax + 3,5% KOH-dal kevert töltetű kolonna
- Ar vivőgáz,  $1,2 \cdot 10^5$  Pa
- 170 °C injektortér-, 150 °C kolonnatér-, 170 °C detektor hőmérséklet
- Maxima 820 kiértékelő program

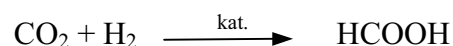


12. ábra

Kolonnatermosztát

## Eredmények és értékelésük

### Foszforsav oldatban kivitelezett reakciók



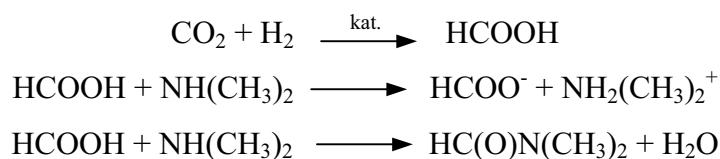
A szén-dioxid és víz kölcsönhatásában három származék képződik vizes oldatban: fizikailag oldott  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$  -ion és  $\text{CO}_3^{2-}$  -ion. A három forma között a pH-tól függően lépcsőzetes egyensúly áll be, melyet tovább befolyásol a nyomás és a hőmérséklet.

0,1%-os foszforsav oldatban dolgozva, ahol gyakorlatilag csak fizikailag oldott  $\text{CO}_2$  lehet jelen, a reakció a következő körülmények között zajlott:

- $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$   $\text{RuCl}_2(\text{TPPMS})_2$  katalizátor koncentráció
- 1:3 Ru – foszfin arány
- $\text{CO}_2 : \text{H}_2$  3:7 arányú elegy (10 bar össznyomás)
- szobahőmérséklet

Ilyen körülmények között az óránkénti katalitikus ciklusszám (TOF) nem haladta meg a  $0,03 \text{ h}^{-1}$  értéket. Az oldat színe a reakció elindításakor enyhén sárgába hajló téglavörös volt, de amint a rendszer  $\text{H}_2$  nyomás alá került ez a vöröses szín élénk citromsárgára váltott.

## Dimetil-amin oldatban kivitelezett reakciók



Az irodalom alapján elindulva, a hangyasav továbbreagáltatására dimetil-amint használtunk bázisként, amely megköti a keletkező hangyasavat dimetil-formamid képződése közben. Egyes források<sup>[3]</sup> a dimetil-amin jelenlétét alapvető fontosságúnak tartják a reakció lejátszódásához, mivel részt vesz a katalitikus ciklusban is. A következő reakcióelegyet állítottam össze a nyomásálló üvegső reaktorban:

- 9,7 mg  $\text{RuCl}_2(\text{TPPMS})_2$  katalizátor
- 8 mg TPPMS
- 10 ml 0,3M DMA oldat

Az oldat színe oldás után közvetlenül kissé barnássárga, a reakciók végén barna (tea-) színű volt, és a reakciósebesség az amin nélküli rendszerhez képest nőtt.

50 °C-on 10 bar nyomás mellett ( $\text{CO}_2 : \text{H}_2 = 1:1$ ) a hangyasav és a dimetil-formamid együttes mennyiségéből számított maximális katalitikus ciklusszám óránként 3,2  $\text{h}^{-1}$ -nek adódott. (A keletkezett DMF pontos mennyiségének folyadékkromatográfiás meghatározása kisebb nehézségekbe ütközik. Külön kísérletben azt találtam ugyanis, hogy az elválasztás körülményei között a DMF mire a kolonnára ér, (vagy magán a kolonnán) elbomlik hangyasavra és DMA-ra. A végső koncentráció a hangyasav mennyiségének 12%-a körül mozog.)

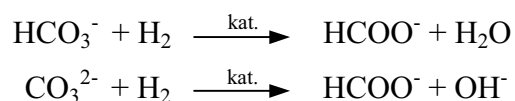
Amennyiben a gáztér összetételét megváltoztatjuk, nem tapasztalunk jelentős mértékű reakciósebesség növekedést. Reakciósebességen a továbbiakban az egy mol katalizátoron átalakult  $\text{CO}_2$  vagy  $\text{HCO}_3^-$  anyagmennyiségét értem egységnyi idő alatt. A definíció annyiban kiegészítésre szorul, hogy ez a szám nagyban függ a reakcióidőtől, az idő előrehaladtával változik. Ezt a jelenséget részletesebben tárgyalom a  $\text{NaHCO}_3$  redukció időfüggésénél.

További kiegészítés, hogy amennyiben a keletkező formiát mennyisége a katalizátor koncentrációval nem lineáris korrelációt mutat, úgy a katalizátor koncentrációjának növelésével – bár ez a keletkező formiát koncentrációját természetesen növeli – a fenti definíció alapján a katalizátor fajlagos aktivitására kisebb értéket kapunk.

Ha 8 bar  $\text{H}_2$  és 2 bar  $\text{CO}_2$  elegyében dolgozom, a TOF  $3 \text{ h}^{-1}$ -ra csökken, a gázarány megfordításával (2:8) pedig  $3,5 \text{ h}^{-1}$  lesz. A megadott értékek sok, egymással jó egyezést mutató mérés átlagaként adódtak, tehát – bár a változás kismértékű – a gázösszetétel változtatását követő sebességváltozás nem mérési hibához rendelhető.

Mint az a későbbiekben látszani fog, a katalizátor működéséhez szükséges optimális pH 8,3 körüli értéknél van. A fentiekkel teljesen egyező méréseket végeztem ezen a pH-n is, amit a DMA oldathoz folyamatos pH mérés mellett adagolt  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -val állítottunk be. A tapasztalt katalitikus ciklusszám 5:5 bar  $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2$  esetén, 2 óra reakcióidő után óránként átlagosan  $17 \text{ h}^{-1}$  volt. Mindez azt mutatja, hogy a katalitikusan aktív köztitermék kialakulásában az oldat kémhatása igen jelentős szerepet játszik.

## Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> és NaHCO<sub>3</sub> oldatban kivitelezett reakciók



A dimetil-amin oldatban végzett reakciók nyomán más bázis használata is felmerült alternatív lehetőségként. A rendszer tulajdonságaiból adódóan választásunk első körben a Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> alkalmazására esett. Kezdetben 1 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú oldatban dolgoztam, de itt komolyabb oldhatósági problémák merültek fel. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-ból 20°C-on kb. 2 M koncentrációjú oldat készíthető (oldhatósága 20 °C-on: 21,5 g/100g H<sub>2</sub>O), adott körülmények között a kialakuló NaHCO<sub>3</sub> kiválik, (oldhatósága 20°C-on 9,6 g/100g H<sub>2</sub>O). Ilyen esetekben a leváló szilárd anyag felületére kicsapódott a katalizátor, az oldat tisztája, illetve a szűrt oldat teljesen színtelen lett, és természetesen semmiféle katalízis nem történt, az elemzések hangyasavnak nyomait sem mutatták ki a rendszerekben. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> és NaHCO<sub>3</sub> tartalmú rendszerek esetén az oldatok színe a DMA tartalmú rendszerekével összehasonlítva sokkal világosabb, élénk citromsárga.

Kisebb koncentrációtartományban, 0,3 mol/dm<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oldatban, 2·10<sup>-3</sup> mol/dm<sup>3</sup> katalizátor koncentrációnál 1: 4 Ru – foszfin arány esetén 50°C-on 10 bar H<sub>2</sub> nyomás mellett a maximális TOF=0,5 h<sup>-1</sup>-nek adódott. A rendelkezésünkre álló módszerekkel detektálható mennyiségű HCOOH keletkezéséhez legalább 4 óra reakcióidőre volt szükség. A reakció tehát megy, még itt sem igazán nagy az óránkénti katalitikus ciklusszám, de az, hogy képződik a hangyasav, megcáfolja azt a feltevést, mely szerint a dimetil-amin jelenléte nélkülözhetetlen a CO<sub>2</sub> (ill. karbonát) redukációjához. (Ez azonban természetesen nem zárja ki, hogy részt venne

a katalitikus ciklusban, sőt a színváltozások is a DMA-nak a komplexbe való beépülését támasztják alá.)

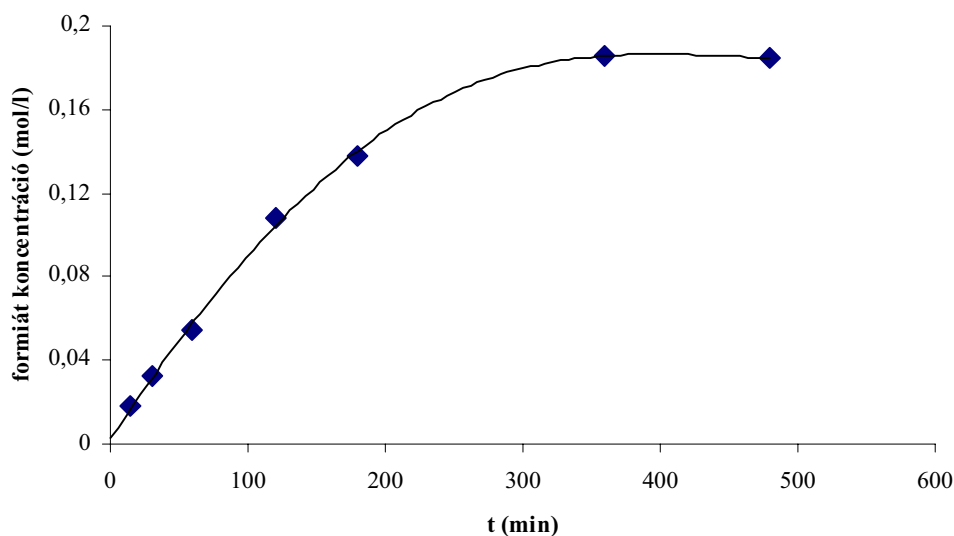
NaHCO<sub>3</sub> oldatban végezve reakciót TOF<sub>max</sub> = 54 h<sup>-1</sup> már 1 óra leforgása alatt. A mérések szerint tehát a HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> - redukciója folyik nagyobb sebességgel, így a további kísérletekben e részecske viselkedésének vizsgálatára koncentráltunk.

|                                      | T (°C) | T (h) | c <sub>kat</sub> (mol/dm <sup>3</sup> ) | TOF (1/h) |
|--------------------------------------|--------|-------|---|-----------|
| 0,3M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 50     | 4     | 2·10 <sup>-3</sup>                      | 0,5       |
| 0,3M NaHCO <sub>3</sub>              | 50     | 1     | 10 <sup>-3</sup>                        | 54        |

3. táblázat

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> és NaHCO<sub>3</sub> oldatok redukciója esetén elért maximális óránkénti katalitikus ciklusszámok

A 13. ábra a NaHCO<sub>3</sub> vizes oldatban történő hidrogénezésének időbeli lefolyását ábrázolja. A kezdeti szakaszon a képződött hangyasav mennyisége lineárisan változik az idő előrehaladtával, ám kb. 2 óra elteltével lassan csökkenni kezd a reakciósebesség, és a NaHCO<sub>3</sub> 90%-ának átalakulása után már nem történik számottevő hangyasav képződés.



13. ábra

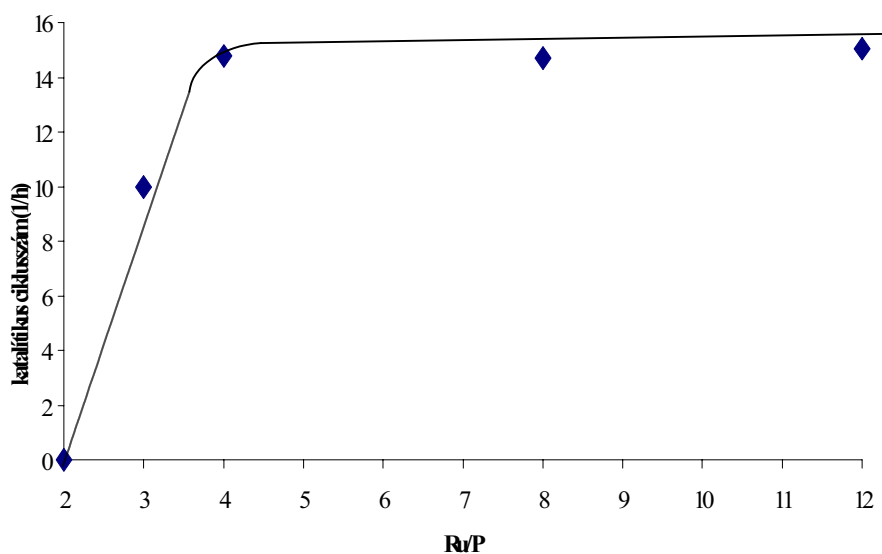
NaHCO<sub>3</sub> oldat redukciója [RuCl<sub>2</sub>(TPPMS)<sub>2</sub>] katalizátor jelenlétében  
 (c<sub>NaHCO<sub>3</sub></sub> = 0,2 mol/dm<sup>3</sup>, 10 bar H<sub>2</sub>, Ru:P = 1:4, c<sub>kat</sub> = 10<sup>-3</sup> mol/dm<sup>3</sup>, T = 50°C)

### Az optimális fém - ligandum arány meghatározása

A kémiai reakciókban résztvevő fémkomplexek koordinációs viszonyai fontos szerepet játszanak a katalitikusan aktív köztitermék kialakulásában, ezáltal pedig a folyamatok sebességének és irányának eldöntésében. A koordinációs szféra telítettsége, illetve az adott komplexegyensúly beállítását befolyásoló foszfinfelesleg mértéke alapvetően megszabják a katalízisben résztvevő részecskék kialakulási lehetőségeit, tehát meg kellett határozni rendszerünkben az optimális fém - foszfin arányt. Ebből a célból állandó fémkoncentráció (2·10<sup>-3</sup> mol/dm<sup>3</sup>) mellett változtattuk a hozzáadott TPPMS mennyiségét. Az



eredmény a 14. ábrán látható. A reakcióidő 4 óra volt. A görbe 1:4 fém - ligandum aránynál telítésbe hajlik, tehát a katalitikusan aktív köztermékben valószínűleg négy TPPMS koordinálódik. Ennek megfelelően a későbbi reakciók során többnyire 1: 4-re állítottuk a Ru – foszfin arányt.



14. ábra

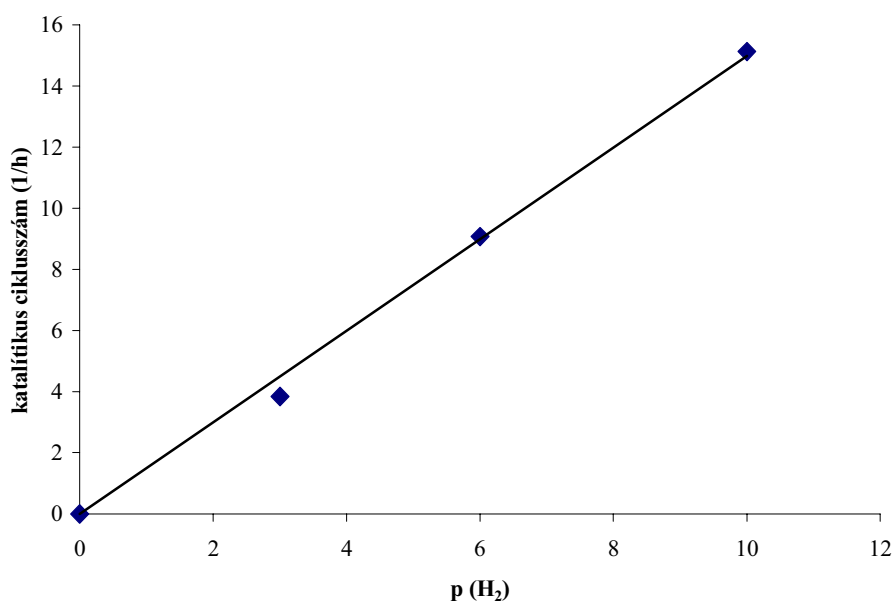
A reakciósebesség függése a Ru : TPPMS aránytól

( $T= 50^{\circ}\text{C}$ ,  $t= 4\text{h}$ ,  $10\text{ bar H}_2$ ,  $c_{\text{kat}}= 2 \cdot 10^{-3}\text{ mol/dm}^3$ ,  $c_{\text{NaHCO}_3}= 0,2\text{ M}$ )

### A hidrogén nyomás hatása reakciósebességre

Megvizsgáltam, hogy miként változik a reakciósebesség a  $\text{H}_2$  oldatbeli koncentrációjának változásával, azaz közvetve a nyomásával, mely szintén alapvető befolyásoló tényező a rendszer kialakulásában. A

maximális nyomást megszabja a kísérleti technika, így 0 és 10 bar között vizsgáltam a nyomásfüggést 0,2M NaHCO<sub>3</sub> oldatban. A vártnak megfelelően a reakciósebesség a vizsgált tartományban a nyomás növelésével egyenesen arányosan nő. A reakcióidő 4 óra, a hőmérséklet 50°C volt. Felvetődött itt is – mint a többi kinetikai vizsgálat során - a H<sub>2</sub> fogyásának korrekcióba vétele, de a számítások alapján ez a hatás elhanyagolható: ha a bevitt NaHCO<sub>3</sub> 100%-a átalakul, akkor sem okoz a hidrogén fogyása 1 bar nyomásesést. 16 katalitikus ciklus esetén ez az össznyomáshoz képest 0,6%, tehát a későbbiek során ezt a korrekciót elhanyagoltam.



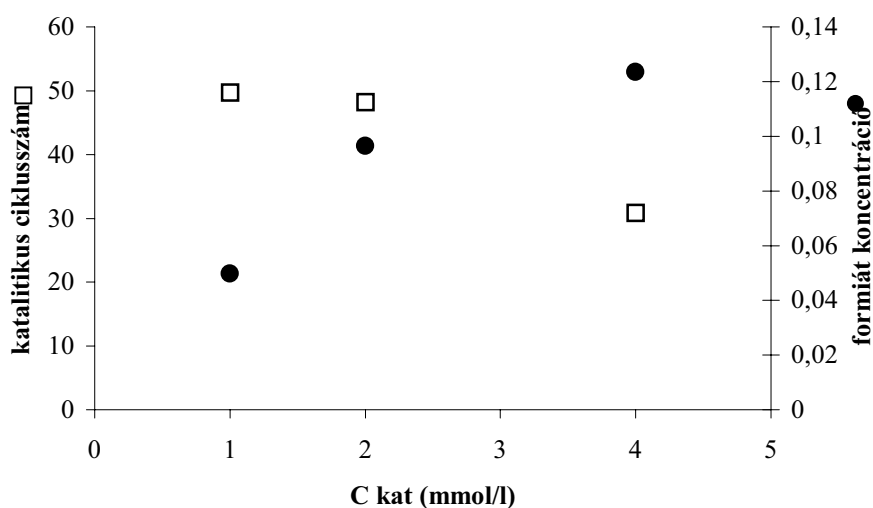
15. ábra

A reakciósebesség függése a hidrogén nyomásától

( $T=50^{\circ}\text{C}$ ,  $t=4\text{h}$ ,  $Ru:P = 1:4$ ,  $c_{\text{kat}}=2\cdot 10^{-3}\text{ mol/dm}^3$ ,  $c_{\text{NaHCO}_3}=0,2\text{M}$ )

### A katalizátor koncentráció-változtatásának hatása

Fontos volt megvizsgálni, hogy állandó  $\text{NaHCO}_3$  koncentrációjú oldatban dolgozva, hogyan befolyásolja a katalizátor mennyisége a képződő formiát mennyiségét. 10 bar  $\text{H}_2$  nyomáson, az oldat töménységét katalizátorra nézve  $10^{-3}$  és  $4 \cdot 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup> között változtatva azt találtuk, hogy a koncentráció növelésével nő ugyan a termék abszolút mennyisége (az abszolút reakciósebesség), de az egy mól katalizátorra kivetített katalitikus ciklusszám csökken. A reakcióidő itt 1 óra volt. A 16. ábrán a tele fekete pontok mutatják a képződő formiát mennyiségét, az üres négyzetek az 1 mól katalizátorra számolt katalitikus ciklusszámot.



16.ábra

A reakciósebesség változása a katalizátor koncentrációjának függvényében

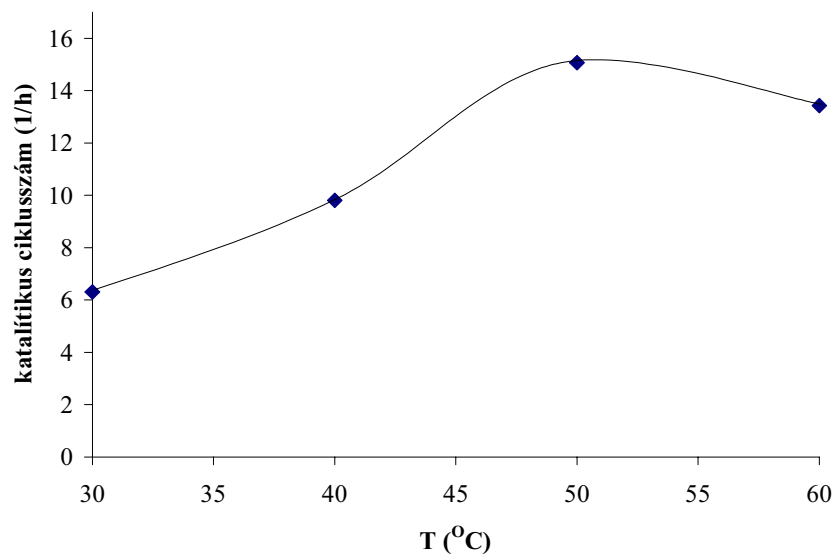
( $T=50^\circ\text{C}$ ,  $t=1\text{h}$ , 10 bar  $\text{H}_2$ , Ru:P = 1:4,  $c_{\text{NaHCO}_3}=0,2\text{M}$ )

### **A hőmérséklet hatása**

A fenti körülményeknek megfelelő - de 4 órán át lejátszatott - reakció sebessége a hőmérséklet függvényében a 17. ábrán bemutatottak szerint változott.

Az 50°C körüli maximum utáni csökkenés okát az alábbiakkal magyarázhatjuk: a hangyasav képződése egyensúlyi folyamat, és mint ilyen esetekben általában a katalizátor nem csak a hangyasav keletkezését, hanem annak bomlását is gyorsítja. Az 50°C eléréséig tartó szakaszon a formiát képződése a kedvezményezett folyamat, és a hőmérséklet emelésének a reakciósebességre gyakorolt pozitív hatása is szignifikánsan jelentkezik. 50°C fölött azonban a bomlás egyre kedvezményezettebbé válik, és a kialakulás sebessége már kisebb mértékben haladja meg a bomlás sebességét. A reakció befagyasztása után mérhető koncentráció mindig a két sebesség viszonyától függ.

Ezt a feltevést támasztja alá, hogyha 60°C-on kevertetek a fentiekkel egyébként teljesen megegyező körülmények között 0,05 M koncentrációjú HCOONa oldatot, akkor 4 óra alatt a formiát 10%-a elbomlik



17. ábra

A hőmérséklet hatás a reakciósebességre

( $t = 4\text{h}$ ,  $10\text{ bar H}_2$ ,  $\text{Ru:P} = 1:4$ ,  $c_{\text{NaHCO}_3} = 0,2\text{M}$ ,  $c_{\text{kat}} = 2 \cdot 10^{-3}\text{M}$ )

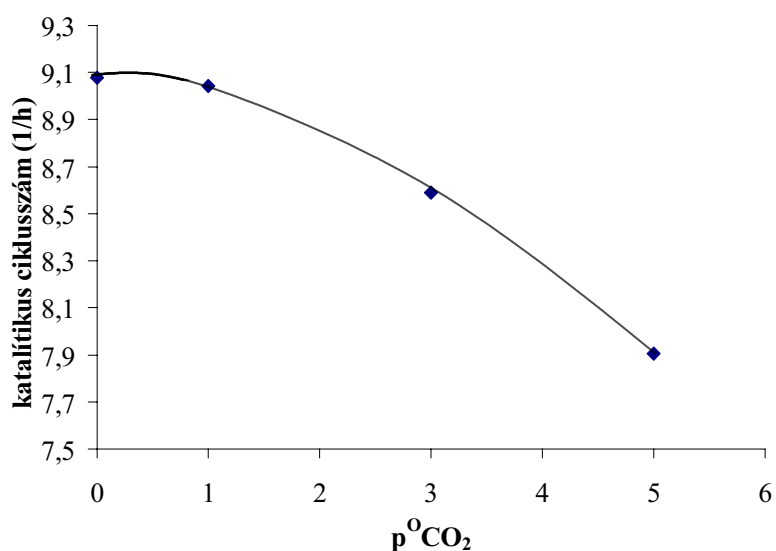
### A CO<sub>2</sub> parciális nyomásának hatása a reakciósebességre

[RhCl(TPPMS)<sub>3</sub>] és [RuCl<sub>2</sub>(PTA)<sub>4</sub>] katalizátor alkalmazása esetén hasonló rendszerekben azt találták, hogy kevés szén-dioxid jelenléte nagymértékben megnöveli a reakció sebességét<sup>[17]</sup>, tehát joggal számíthatam [RuCl<sub>2</sub>(TPPMS)<sub>2</sub>] tartalmú rendszerben is hasonló jelenségre.

Ennek vizsgálatára állandó (6 bar) H<sub>2</sub> parciális nyomás mellett változtattam a CO<sub>2</sub> parciális nyomását. A reaktort először a kívánt mennyiségű CO<sub>2</sub>-dal töltöttem meg, majd a végső nyomást a H<sub>2</sub>

beadagolásával állítottam be. Mivel a  $\text{CO}_2$  beoldódása abban a kb. 10 másodpercben, ami addig telt el, míg a  $\text{H}_2$ -t utántöltöttem nem okozott szemmel látható nyomáscsökkenést, a  $\text{CO}_2$  parciális nyomását a bemért  $\text{CO}_2$  nyomásaként értelmeztem. (18. ábra)

Minél több szén-dioxid volt jelen, annál lassabb lett a reakció. Értelmezésünk szerint a reakciósebesség csökkenése a  $\text{CO}_2$  beoldódásának hatására bekövetkező pH változás hatása, ami a katalizátorból képződő, katalitikusan különböző aktivitású hidridek egyensúlyának a pH változás általi eltolódásából adódik.<sup>[18]</sup>



18. ábra

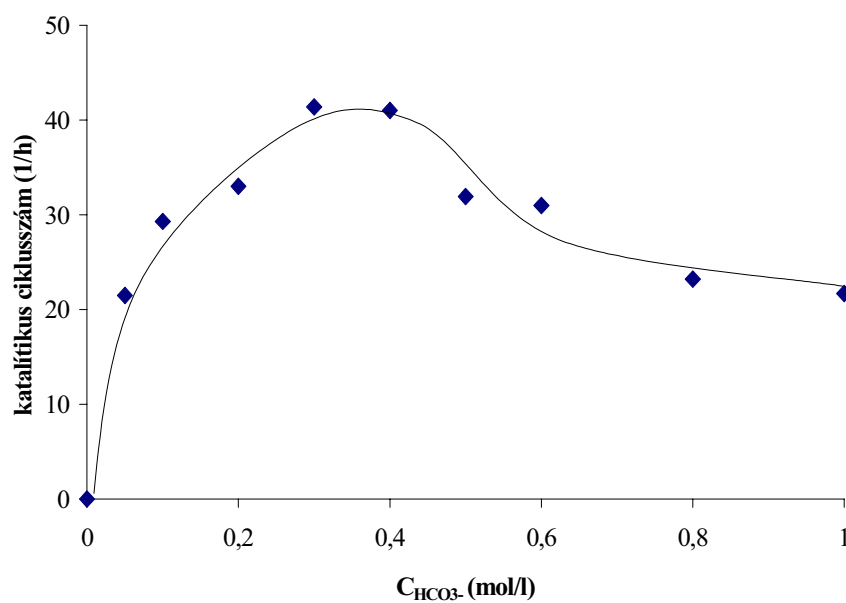
A szén-dioxid hatása a reakciósebességre

( $t=4\text{h}$ , 6 bar  $\text{H}_2$ ,  $50^\circ\text{C}$ , Ru:P = 1:4,  $c_{\text{NaHCO}_3}=0,2\text{M}$ ,  $c_{\text{kat}}=2\cdot 10^{-3}\text{M}$ )

### A szubsztrátum-koncentráció hatása

Vizsgáltam a  $\text{NaHCO}_3$  oldat koncentrációjának hatását a képződő hangyasav mennyiségére. 10 bar hidrogénnyomás mellett 2 órás reakciókban redukáltam a különböző koncentrációjú oldatokat. A katalizátor koncentrációja ( $2 \cdot 10^{-3}$  M) és a hőmérséklet ( $50^\circ\text{C}$ ) végig állandó volt.

$0,05 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú  $\text{NaHCO}_3$  oldatból kiindulva egészen 1 mólos töménységig készítettem oldatokat. A kezdeti növekedés után,  $0,3 \text{ mol/dm}^3$  koncentráción túl, elkezdt csökkenni a keletkezett hangyasav mennyisége.



19.ábra

A reakciósebesség változása a  $\text{NaHCO}_3$  koncentrációjának függvényében  
( $t=1 \text{ h}$ , 10 bar  $\text{H}_2$ , Ru:P = 1:4,  $T=50^\circ\text{C}$ ,  $c_{\text{kat}}=2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ )

A kezdeti növekedés magyarázata egyértelmű. A szubsztrátum koncentrációjának növekedése a formiát keletkezése irányába tolja el az egyensúlyt. Egy bizonyos koncentráción túl azonban elképzelhető több hidrogén-karbonát koordinációja is, ami inaktív köztitermék képződéséhez vezethet azért, hogy a katalízishez feltétlenül szükséges üres koordinációs helyek telítődnek. Ennek a hatását látjuk a 19. ábrán. A görbe jellege nagyon hasonlít a telítetlen aldehidek hidrogénezése során tapasztalt szubsztrátum koncentrációfüggéshez, amit szintén szubsztrátum-inhibícióval értelmeznek.<sup>[27]</sup>

### **Sóhatás, fémionok és különböző ellenionok vizsgálata**

Vizsgáltam az un sóhatást: olyan 0,2 M NaHCO<sub>3</sub> oldatban is elvégeztem a reakciót ami NaCl-ra nézve 1 M koncentrációjú volt. A tömény sóoldat nem befolyásolta a reakció sebességet, ellenben 2\*10<sup>-3</sup> M KI koncentráció 15 h<sup>-1</sup>-re csökkenti az óránkénti katalitikus ciklusszámot.

Megnéztem, hogyan befolyásolja a HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> -ion ellenionjának minősége a reakciósebességet. Mind NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>, mind KHCO<sub>3</sub> alkalmazása esetén lassabb volt a reakció: első esetben TOF=23 h<sup>-1</sup>, második esetben TOF=30 h<sup>-1</sup>. Mivel NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> közvetlenül nem állt rendelkezésemre, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-ből készítettem in situ, 30 perces, 10 bar CO<sub>2</sub> alatti kevertetéssel. A 30 perc után a leengedtem a szén-dioxidot, és így helyeztem hidrogén nyomás alá a rendszert.



Úgy néz ki, - és ezt más független mérések is igazolták - hogy a katalitikusan aktív köztitermék kialakulásának optimális feltételei a  $\text{NaHCO}_3$  oldat pH-ján biztosítottak. Mivel mind az  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , mind a  $\text{KHCO}_3$  (10,82) oldat pH-ja eltér ettől, mind az  $\text{NH}_4^+$ -, mind a  $\text{K}^+$  -ionok negatívan befolyásolják a reakciósebességet.

Ismert, hogy a TPPMS könnyen képez komplexet  $\text{Ni}^{2+}$ -ionokkal, s az új komplex megjelenése előnyösen befolyásolhatja a reakciósebességet. Irodalmi eredmények szerint hasonló hatása volt az  $\text{Ag}^+$ -ionok alkalmazásának is. Egy átlagos reakció során a következő paramétereket állítottam be.  $0,2 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú  $\text{NaHCO}_3$  oldat, amely  $\text{RuCl}_2(\text{TPPMS})_2$ -re nézve  $2 \cdot 10^{-3}$  mólos. A foszfinfelesleget a fémionok arányához igazítottam, ahol  $\text{Ru}:\text{Ni}=1:3$ ,  $\text{Ni}:\text{P}=1:4$  volt.

Tapasztalataink azt mutatják, hogy az  $\text{Ag}^+$ -ionok inhiálják a reakciót, a  $\text{NiSO}_4$  alkalmazása pedig kb. 2/3-ára csökkenti a reakció sebességét. Ezzel ellentétben, meglepő tapasztalat volt a  $[\text{Ni}(\text{OH})_4\text{CO}_3]$  előnyös hatása: ha a szokásos paraméterek mellett dolgozunk megfelelő foszfinfeleslegben, akkor  $50 \text{ h}^{-1}$ -es óránkénti katalitikus ciklusszámot kapunk a Ni-nélküli 37-tel szemben. Kevesebb foszfinnal is megy - de lényegesen lassabban - a reakció.

Amennyiben a körülményeket úgy változtatom, hogy a katalizátor koncentrációját felére csökkentem, az óránkénti katalitikus ciklusszámban további növekedést érek el. Mindezt természetesen az abszolút sebesség - a katalitikus ciklusok összes számának - csökkenése mellett, ilyenkor:  $\text{TOF}=64 \text{ h}^{-1}$ . Ezzel összhangban, a katalizátor koncentráció-függésnél mértek szerint, ha felére csökkentem a katalizátor koncentrációját, Ni nélkül is nő az óránkénti katalitikus ciklusszám:  $\text{TOF}=54 \text{ h}^{-1}$

| $C_{\text{kat}}$  | Adalék   | gáz          | TOF |
|-------------------|--|--------------|-----|
| $2 \cdot 10^{-3}$ | 1M NaCl  | 10 bar $H_2$ | 37  |
| $2 \cdot 10^{-3}$ | $2 \cdot 10^{-3}$ M KI                                   | 10 bar $H_2$ | 15  |
| $2 \cdot 10^{-3}$ | 0,2M $NH_4CO_3$ , a $NaHCO_3$ helyett                    | 10 bar $H_2$ | 23  |
| $2 \cdot 10^{-3}$ | 0,2M $KHCO_3$ , a $NaHCO_3$ helyett                      | 10 bar $H_2$ | 30  |
| -                 | $2 \cdot 10^{-3}$ M $RuCl_3$                             | 10 bar $H_2$ | -   |
| -                 | $2 \cdot 10^{-3}$ M $RuCl_3$ + $8 \cdot 10^{-3}$ M TPPMS | 10 bar $H_2$ | 6   |
| $2 \cdot 10^{-3}$ | $6 \cdot 10^{-3}$ M $AgNO_3$                             | 10 bar $H_2$ | -   |
| $2 \cdot 10^{-3}$ | $6 \cdot 10^{-3}$ M $NiSO_4$                             | 10 bar $H_2$ | 25  |
| $2 \cdot 10^{-3}$ | -  | 10 bar $H_2$ | 37  |
| $2 \cdot 10^{-3}$ | $6 \cdot 10^{-3}$ M $Ni(OH)_4CO_3$                       | 10 bar $H_2$ | 50  |
| $10^{-3}$         | -  | 10 bar $H_2$ | 54  |
| $10^{-3}$         | $6 \cdot 10^{-3}$ M $Ni(OH)_4CO_3$                       | 10 bar $H_2$ | 64  |

4.táblázat

Összefoglalás a rendszerhez hozzáadott „idegen” ionok és fém sók hatásáról  $NaHCO_3$ -oldat hidrogénezése estén  
( $t = 1\text{h}$ ,  $C_{NaHCO_3} = 0,2 \text{ mol/dm}^3$ ,  $T = 50^\circ\text{C}$ )

### **Egyéb vizsgálatok:**

A további mérések során  $[HRu(CO)(TPPMS)_3]$  komplex jelenlétében vizsgáltuk a reakciót a fentiekkel azonos körülmények között. Jelentős eltérés nem tapasztalható a két komplex katalitikus viselkedésében, ezért arra következtettünk, hogy a belőlük kialakuló katalitikusan aktív köztitermék nagy valószínűséggel azonos szerkezetű.

Részben ezekhez a vizsgálatokhoz kapcsolódva próbáltuk csak  $\text{RuCl}_3$  mellett, illetve  $\text{RuCl}_3$  mellé mért TPPMS jelenlétében kivitelezni a reakciókat. Nem meglepő, hogy a  $\text{RuCl}_3$  mellett magában nem reagál a  $\text{NaHCO}_3$ , és az sem hogy az összemért  $\text{RuCl}_3$ -TPPMS (1:4) rendszer kisebb hatásfokkal dolgozik a kész komplexnél, azonban ha a TPPMS-t oldom előtte, akkor lassul a folyamat.

### **Fotoszenzibilizációs reakciók:**

Ismert, hogy, sok reakció váltható ki fény abszorpciójával. A fotonok elnyelődése során aktivált komplexek keletkezhetnek, melyek könnyebben léphetnek reakcióba a szubsztrátum molekulákkal. Bizonyos esetekben, olyan molekulák reakciói is kiválthatók a rendszerben jelenlévő fényelnyelő molekulák segítségével, melyek egyébként nem abszorbeálnak fényt. Ez úgy lehetséges, hogy a gerjesztett molekulák képesek ütközés útján energiátöbbletük átadására a fénybesugárzással nem gerjeszthető molekulának. Ez utóbbi esetben fotoszenzibilizációról, fényre-érzékenyítésről beszélünk.

A  $[\text{RuCl}_2(\text{bpy})_3]$  komplexről ismert, hogy látható fény hatására gerjesztődik, és néhány esetben megfigyelték, hogy alkalmazása fényabszorpciót nem mutató Rh tartalmú rendszerekben is a katalitikus aktivitás növekedését vonja maga után.<sup>[23,24]</sup>

Ebből kiindulva próbálkoztam én is a rendszer fotokatalitikus aktiválásával. A két beállított reaktortól 6 cm-re egy-egy 220W teljesítményű Pentacon AV100 típusú diavetítőt helyeztem el. A termosztálófolyadék – amin keresztül megvilágítottam a reakcióelegyeket

- szintelen etilén-glikol – víz elegy volt. A fókuszot úgy állítottam be, hogy minél kisebb területre összpontosuljon a fénysugár, de a reaktorban lévő elegy teljes oldalfelületét megvilágítsa.

Kezdeti kísérletnek egy  $[\text{RuCl}_2(\text{TPPMS})_2]$  –re nézve  $2 \cdot 10^{-3}$  M (Ru:P = 1:4) 0,2 M koncentrációjú  $\text{NaHCO}_3$  oldatot kevertettem  $50^\circ\text{C}$ -on 10 bar  $\text{H}_2$  alatt 2 órán át, folyamatos megvilágítás mellett. Azt tapasztaltam, hogy a megvilágítás nem befolyásolja a reakciósebességet.

A következőkben a fenti rendszerhez még 15mg  $[\text{RuCl}_2(\text{bpy})_3]$  komplexet adtam, és fénybesugárzás mellett elvégeztem a reakciót. Az oldat narancsvörös színű, és felbontás után, még másnap reggelre sem történik semmiféle színváltozás.

Katalitikus tulajdonságait nézve a rendszer nem a vártnak megfelelően viselkedett: a  $[\text{RuCl}_2(\text{bpy})_3]$  részben inhibálja a reakciót: a mérési eredményekből max.  $22 \text{ h}^{-1}$ -es TOF-et számítottam.

## **Kinolin jelenlétében végzett vizsgálatok**

A kinolin gyakran szerepel az irodalomban hidrogénezési, denitrogénezési reakciók szubsztrátumaként.<sup>[19]</sup> Feltételeztük, hogy amennyiben kinolint adunk egy a  $\text{NaHCO}_3$ -ot hidrogénező rendszerhez, akkor vagy maga a  $\text{H}_2$ , vagy a képződő formiát hidrogénforrásként szolgálhat a N kihatására gyűrűből, vagy az aromás rendszer hidrogénezéséhez.

A szerves-fázis gázkromatográfiás vizsgálata nem mutatta ki új termék keletkezését, ugyanez volt a helyzet, ha a direkt elválasztás helyett éteres extrakciót alkalmaztam. Ez utóbbi kivitelezése úgy történt, hogy a

reakció végén a reakcióelegyet 5 cm<sup>3</sup> éterrel 30 másodpercig rázattam, majd a fázisszétválás után Pasteur pipettával a felül elhelyezkedő szerves fázist leszivornyáztam. Mindezt megismételtem, majd szerves-fázisokat összeöntöttem, MgSO<sub>4</sub> segítségével vízmentesítettem, és leszűrtem. Ezután 0,1 µl mintát gázkromatográffal elemeztem. A maradék elegyet enyhe vákuumban kb. 1 cm<sup>3</sup>-re bepároltam. A bepárlási maradékot szintén gáz-kromatográfiásan vizsgáltam.

Más esetben ugyanígy kirázást végeztem a reakcióelegy 1cm<sup>3</sup>-éhez adott 3 cm<sup>3</sup> klórbenzollal is, de így sem tudtam semmi újonnan keletkezett származékot kimutatni.

Bár a kinolin nem hidrogéneződött, igen jelentős hatást gyakorolt a hidrogénkarbonát redukciójára. Ha az alábbi rendszerhez

- 10 ml 0,3M NaHCO<sub>3</sub> oldat,
- 2·10<sup>-3</sup>M katalizátor-koncentráció,
- 10 bar H<sub>2</sub> nyomás,
- 50<sup>o</sup>C hőmérséklet

40 µl (3,4·10<sup>-4</sup> mól, 17-szeres felesleg a katalizátorra nézve) kinolint adunk 50 katalitikus ciklust tapasztalunk óránként a kinolin nélkül tapasztalt 37 helyett. A katalizátor koncentrációjának felére csökkentése itt is növeli az óránkénti katalitikus ciklusszámot: TOF= 66 h<sup>-1</sup>.

Vizsgáltam a szén-dioxid hatását a reakciósebességre. Amennyiben a gázteret 8:2 arányú hidrogén – szén-dioxid eleggyel nyomom meg 10 bar-ra, a tiszta NaHCO<sub>3</sub> oldattal készült reakcióelegyekhez képest eltérést tapasztalunk. A CO<sub>2</sub> jelenléte gyorsítja a reakciót! Az óránkénti katalitikus ciklusszám 2·10<sup>-3</sup> M katalizátor

koncentráció esetén  $57 \text{ h}^{-1}$ -re nő. Megvizsgáltam, hogy a kinolin mennyisége ilyen körülmények közt befolyásolja-e a reakciósebességet. Ha csak  $10 \mu\text{l}$  kinolint használok a  $40$  helyett, akkor  $50 \text{ h}^{-1}$ -re csökken a TOF.

| $C_{\text{kat.}} \cdot 10^{-3}$<br>( $\text{mol}/\text{dm}^{-3}$ ) | kinolin ( $\mu\text{l}$ ) | $\text{PCO}_2$ (bar) | $\text{PH}_2$ (bar) | T  | TOF ( $\text{h}^{-1}$ ) |
|--|---------------------------|----------------------|---------------------|----|-------------------------|
| 2  | -                         | -                    | 10                  | 50 | 37                      |
| 2  | 40                        | -                    | 10                  | 50 | 50                      |
| 1  | -                         | -                    | 10                  | 50 | 54                      |
| 1  | 40                        | -                    | 10                  | 50 | 66                      |
| 2  | 40                        | 2                    | 8                   | 50 | 57                      |
| 2  | 10                        | 2                    | 8                   | 50 | 50                      |
| 2  | 40                        | 1                    | 9                   | 50 | 81                      |
| 1  | 40                        | 1                    | 9                   | 50 | 110                     |

5. táblázat

Összefoglalás a kinolin jelenlétében végzett kísérletek legfontosabb eredményeiről

( $T = 50^\circ\text{C}$ ,  $t = 1$  óra, kat.:  $\text{RuCl}_2(\text{TPPMS})_2$ ,  $\text{Ru}/\text{P} = 1:4$ )

Amennyiben a  $\text{CO}_2$  mennyiségét csökkentem, és  $9 \text{ bar H}_2 : 1 \text{ bar CO}_2$  mellett  $40 \mu\text{l}$  kinolinnal dolgozok, akkor a TOF  $81 \text{ h}^{-1}$ -re nő. Tovább növelhetem az óránkénti katalitikus ciklusszámot ( $1 \text{ mól}$  katalizátorra vonatkoztatva), amennyiben  $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  katalizátor koncentrációnál

játszatom le a reakciót. Ha minden reakciókörülmény változatlan marad, csak a bemért  $[\text{RuCl}_2(\text{TPPMS})_2]$  mennyiségét csökkentem a felére, úgy bár a végső formiát koncentráció csökken, de a fajlagos sebesség  $110 \text{ h}^{-1}$ -re nő.

Az átalakulás nagyobbik része tapasztalataink szerint gyorsan lejátszódik és egy kezdeti gyors periódus után csökken a reakció sebessége. A kísérletek során a reakcióelegyek a szokásos színétől eltérő szint tapasztaltam, tehát itt feltételezhetjük egy új, katalitikusan aktív, vegyes ligandumú komplex keletkezését.

### **CaCO<sub>3</sub> redukciója**

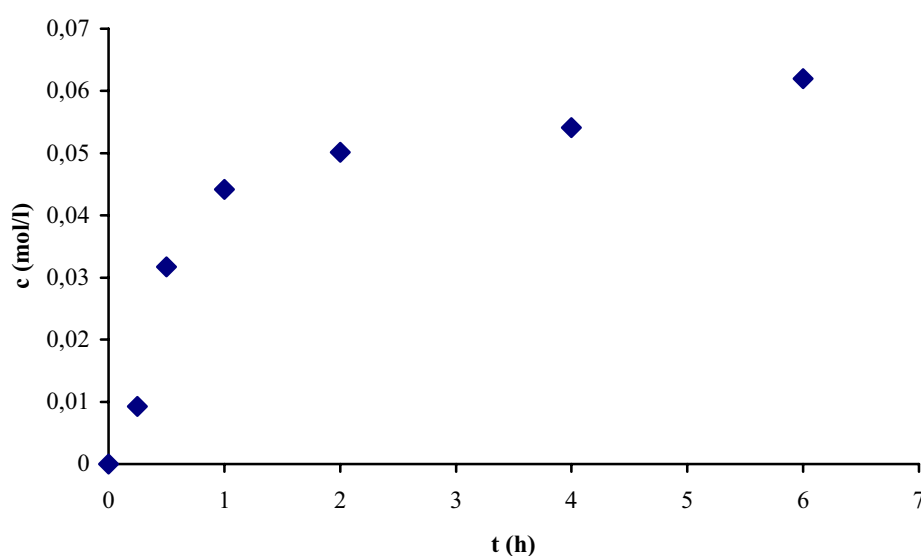
A  $\text{CaCO}_3$ , mint a természetben nagy mennyiségben rendelkezésre álló szénforrás a vegyipar érdeklődésére tarthat számot. Vizsgálataink szerint  $\text{CaCO}_3$ -ból hidrogénezéssel előállítható a Ca-formiát, amit ipari méretekben használnak az állati bőrök feldolgozása, kikészítése folyamán [2].

Egy kísérlet során 100 mg mészkőport (lecsapott  $\text{CaCO}_3$ ) mértem be  $2 \cdot 10^{-3}$  mól  $[\text{RuCl}_2(\text{TPPMS})_2]$  katalizátor mellé négyszeres foszfinfelesleg jelenlétében 10 ml vízbe, és 10 bar  $\text{CO}_2$  alatt 1 órán át kevertetem a szuszpenziót, hogy a szén-dioxid hatására  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  alakuljon ki.

Az 1 óra leteltével leengedtem a nyomást 6 bar-ra, majd hidrogénnel 11-re visszanyomtam. 2 órán át hagytam  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ -on menni a reakciót, aztán elemeztem az elegyet.

Az szuszpenziók a behűtés alatt minden alkalommal szépen kiülepedtek. Hangyasav keletkezett:  $\text{TOF}=6 \text{ h}^{-1}$ .

Miután bebizonyosodott, hogy a reakció lejátszódik, igyekeztem a körülményeket úgy alakítani, hogy az eredmények összevethetőek legyenek a  $\text{NaHCO}_3$  oldatban lejátszatott reakciók eredményeivel. Mivel a  $\text{HCO}_3^-$  ionok keletkezéséhez elengedhetetlenül szükséges a  $\text{CO}_2$  jelenléte, a reakcióelegy fölötti gáztér szén-dioxidot is tartalmazott. A folyamat során a különböző reakcióidők alatt keletkező formiát mennyiségét folyadékkromatográfiás mérésekkel követtem (20. ábra).



20. ábra

A képződött formiát koncentrációjának változása az idő függvényében  
( $p= 10$  bar,  $\text{CO}_2 : \text{H}_2 = 2:8$ ,  $T= 50^\circ\text{C}$ ,  $50$  mg  $\text{CaCO}_3$ ,  $9,7$  mg  
 $[\text{RuCl}_2(\text{TPPMS})_2]$ ,  $8$  mg TPPMS)

Amint az látható, egy kezdeti gyorsabb periódus után lassul a reakció, majd kb. 2 óra elteltével nagyjából állandósul a formiát koncentrációja, a reakció tulajdonképp megáll.

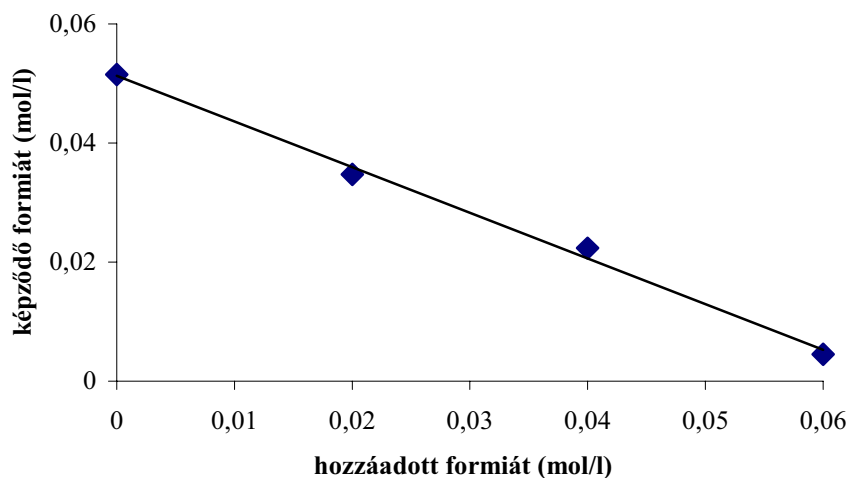


Ennek a magyarázatára többféle vizsgálatot végeztem. Először is feltételeztem egy  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)(\text{HCOO})$  oldhatatlan csapadék kiválását az oldatból, ami megmagyarázná, hogy miért lassul le ilyen jelentős mértékben a reakció.

Annak érdekében, hogy ezt tisztázzam, 100 mg  $\text{CaCO}_3$ -ból 4 órás, a fenti körülmények között lejártszatott reakciót hajtottam végre. A 4 óra letelte után 1 ml mintát vettem a kromatográfiás elemzés céljából, majd a maradék oldatban lévő szilárd anyagot leszűrtem, alaposan megmostam, megszáritottam, és lemértem. Ezután feloldottam 0,1 %-os sósavban, és az oldatot folyadékkromatográfiásan megvizsgáltam. Mivel hangyasavnak nyomnyi mennyiségét sem találtam a felvitt mintákban, joggal zárhattam ki a kettős só képződését. A maradék  $\text{CaCO}_3$  tömege 47 mg volt.

A szűrletet vákuumban  $40^\circ\text{C}$ -os vízfürdőn szárazra pároltam, majd megmértem a maradék tömegét, ez 45,1 mg-nak adódott. Feloldottam 1 ml desztillált vízben, és kromatográfiásan elemeztem. Az elemzés formiátot mutatott ki, éppen a hígításoknak megfelelő koncentrációarányban, tehát a bepárlási maradék tartalmazta a Ca-formiátot.

A továbbiakban azt kellett feltételeznem, hogy a keletkező formiát valamilyen módon blokkolja – Ca tartalmú rendszerekben – a katalizátort. Ennek felderítése érdekében olyan reakcióelegyekkel végeztem kísérleteket, amelyekhez különböző mennyiségű Na-formiátot adagoltam a reakciók elindítása előtt. Az eredmény a 21. ábrán látható.

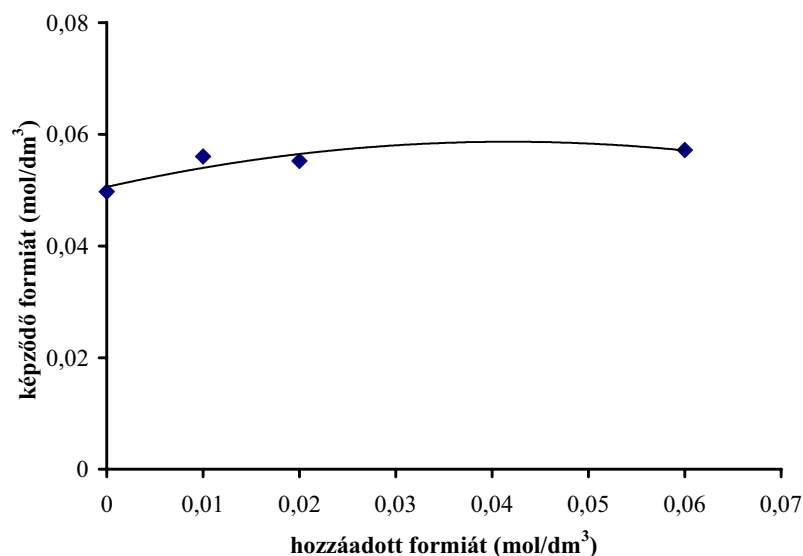


21.ábra

Formiát-inhibíció jelensége  $\text{CaCO}_3$  hidrogénezése során  
 ( $t=1\text{h}$ ,  $T=50^\circ\text{C}$ ,  $10\text{ bar H}_2$ ,  $c_{\text{kat}}=10^{-3}\text{ mol/dm}^3$ ,  $\text{Ru/P}= 1:4$ ,)

Látható, hogy a rendszerben jelenlévő formiát mennyisége radikálisan csökkenti a reakciósebességet.

Ugyanezt a vizsgálatot elvégezve  $\text{NaHCO}_3$  redukciójában - az  $50\text{ mg CaCO}_3$  helyett  $0,3\text{ M NaHCO}_3$  oldatot használva - a következő eredményt kaptam: a hozzáadott formiát mennyisége nem befolyásolja a képződött formiát mennyiségét. (22. ábra)



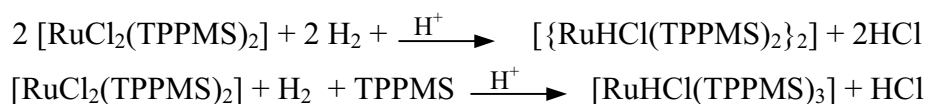
22. ábra

0,3 M NaHCO<sub>3</sub> redukciója során keletkező formiát oldat koncentrációja a hozzáadott formiát függvényében (T= 50°C, 10 bar H<sub>2</sub>, t= 1h)

### **Vizsgálatok a katalitikusan aktív komplex szerkezetének felderítésére**

Egy katalitikus rendszer tulajdonságainak előrejelzéséhez elengedhetetlen annak ismerete, hogy adott körülmények között milyen részecskék képződnek a bevitt katalizátorból.

Korábbi eredmények<sup>[20]</sup> rámutatnak arra, hogy a [RuCl<sub>2</sub>(TPPMS)<sub>2</sub>] vizes közegben, a pH-tól függően különbözőféleképp reagálhat a hidrogénnel. Savas közegben:



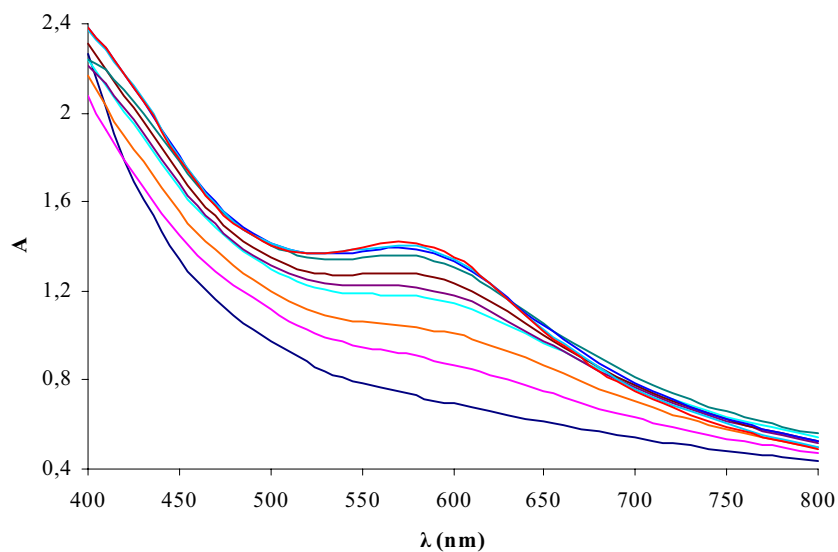
A mennyiben az oldat pH-ja a lúgos tartományba esik, úgy a lejátszódó folyamatok más irányt vesznek:



A H<sub>2</sub>- nyomás szerepének további tisztázására VIS spektrofotometriás méréseket végeztem.

Mivel nyomnyi mennyiségű oxigén jelenléte is megkérdőjelezheti a mérés megbízhatóságát, meg kellett határozni a komplex oxidációja során képződő vegyületek okozta elnyelési sávokat, a 400-800 nm hullámhossztartományban.

Ehhez a kiindulási komplex oldatát levegő alatt kevertetem a már ismertetett nagynyomású küvetában. A 23. ábrán követhetjük figyelemmel az 570 nm-nél kialakuló, az oxidációhoz rendelhető elnyelési sáv intenzitásának *növekedését* az időben. Az oldat színe élénk citromsárgából egyre inkább zöldbe megy át. A spektrumokat 30 perces eltéréssel vettem fel.



23. ábra

[RuCl<sub>2</sub>(TPPMS)<sub>2</sub>] komplex oxidációja

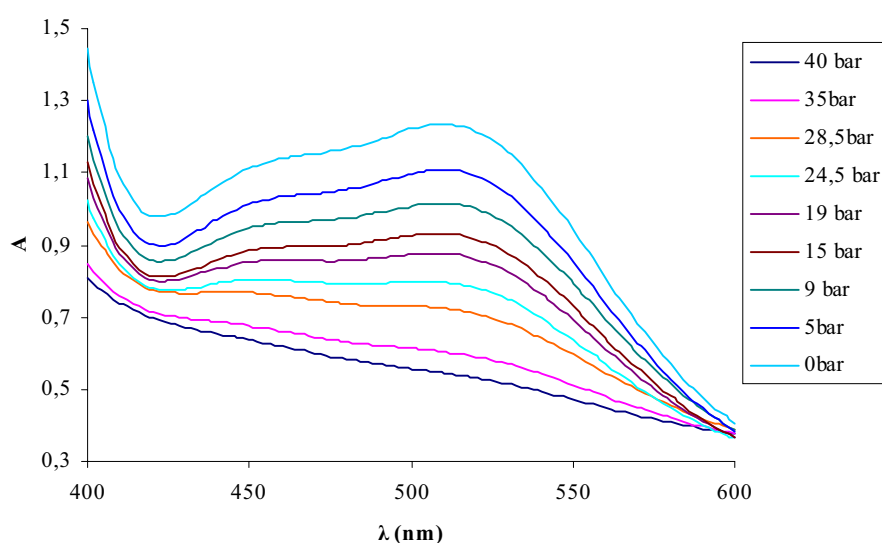
( $C_{\text{kompl}} = 8,58 \cdot 10^{-4}$ , Ru/p=1:4)

### A H<sub>2</sub> nyomás hatása savas közegben

Savas közegben a következőképp vizsgáltam a hidrogén nyomásának hatását: 0,1 M HCl oldatban oldottam a komplexet, majd 30 perc Ar alatti keveréssel, és időnkénti spektrumfelvétellel meggyőződtem róla, hogy az elnyelési sávok időben nem változnak.

40 bar H<sub>2</sub> nyomás alatt kevertetve ötpercenként felvettem az oldat spektrumát annak érdekében, hogy meggyőződjek róla, hogy az egyensúly teljesen beállt. Úgy találtam, hogy ilyen körülmények között 20 perc elég arra, hogy ne legyen további látható változás a rendszerben.

A továbbiakban kb. 5 bar lépésközökkel csökkentettem a nyomást, és minden esetben 20 perc igen intenzív keverés után felvettem a spektrumokat. A 24. ábrán látható, hogy a nyomás csökkenésével folyamatosan egy kettős elnyelési maximum jelenik meg 446 és 520 nm-nél. Ez összefüggésben van azokkal a korábbi megfigyelésekkel, miszerint kis nyomásokon a vörös színű monomer monohidrido-komplex,  $[\text{RuHCl}(\text{TPPMS})_3]$  van jelen, ám az új eredmény, hogy nagyobb nyomáson ez a komplex átalakul.

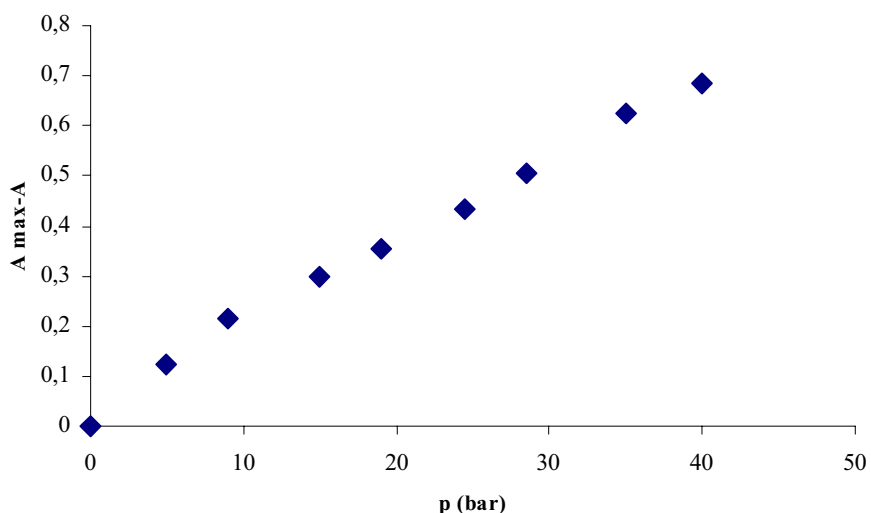


24. ábra

$\text{RuCl}_2(\text{TPPMS})_2$ -ből kialakuló hidrido-komplexek spektrumai különböző nyomásokon

$$(c_{\text{kat}} = 10^{-3} \text{ mol/dm}^3, \text{Ru/P}=1:4, T= 25 \text{ }^\circ\text{C}, \Delta t= 20 \text{ perc})$$

Ha kiválasztjuk az 520 nm-es hullámhosszt és a kapott abszorbancia-értékeket kivonjuk a maximálisan mért abszorbancia értékéből, jó közelítéssel egy, az origóból induló egyeneshez jutunk:



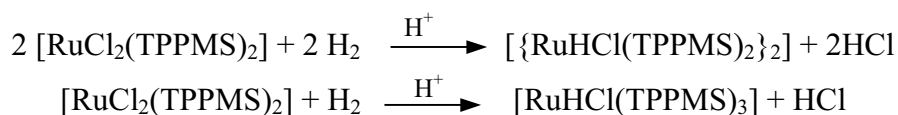
25. ábra

A 24. ábrán látható spektrumok abszorbancia-változása az idő függvényében

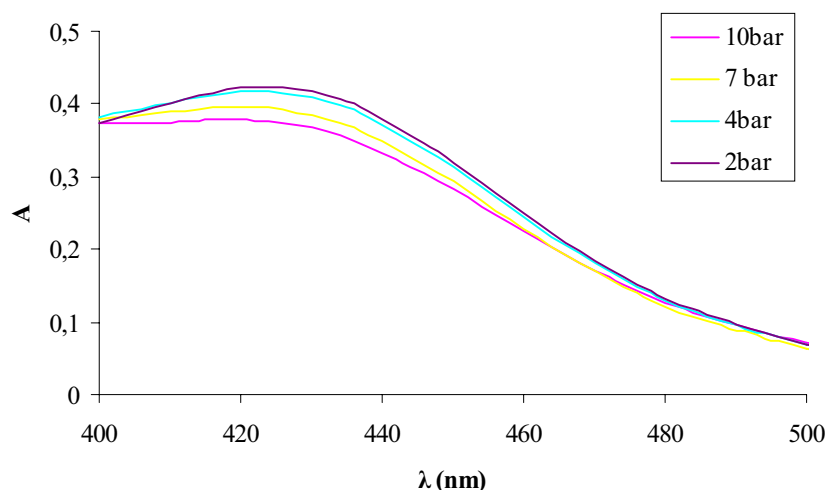
$$(c_{\text{kat}} = 10^{-3} \text{ mol/dm}^3, T = 25 \text{ }^\circ\text{C}, \Delta t = 20 \text{ perc}, \lambda = 520 \text{ nm})$$

Az eredmények azt mutatják, hogy a komplex átalakulása 45 bar (az alkalmazott berendezés által megszabott maximális) nyomáson még korántsem teljes. A különböző komplexek valószínűleg együtt, a nyomás által meghatározott arányban vannak egyidejűleg az oldatban jelen. Ezt támasztja alá az is, hogy a kísérleti eredmények reprodukálása igen nehéz volt, a rendszer igen érzékeny a körülmények legkisebb változására is.

Amennyiben savas közegben, TPPMS felesleg jelenlétében  $\text{H}_2$  alatt kevertetem a  $[\text{RuCl}_2(\text{TPPMS})_2]$  oldatát, a  $^1\text{H-NMR}$  spektrumban -8,9 és -18 ppm-nél jelenik meg a komplexből a  $\text{H}_2$  homolitikus hasításával képződő monohidrid-dimer illetve a monohidrid-monomer jele.



A lejátszódó reakciók ismeretében feltételezhetjük, hogy a klorid-koncentráció is befolyásolja a kialakuló egyensúlyokat. Ezért hasonló kísérleteket végeztem egy nem koordinálódó aniont tartalmazó savval,  $\text{HClO}_4$ -val beállított pH-jú rendszerben is. A kialakuló spektrumok arról tanúskodnak, hogy – bár a nyomás hatással van a rendszerre – másfajta komplexek alakulnak ki, mint a  $\text{Cl}^-$  ionokat tartalmazó közegben. Mindemellett a két különböző oldat  $^1\text{H}$  és  $^{31}\text{P}$  NMR- spektrumai gyakorlatilag azonosak, és ez arra utal, hogy valószínűleg  $\text{Cl}^-$ - $\text{H}_2\text{O}$  csere játszódik le.

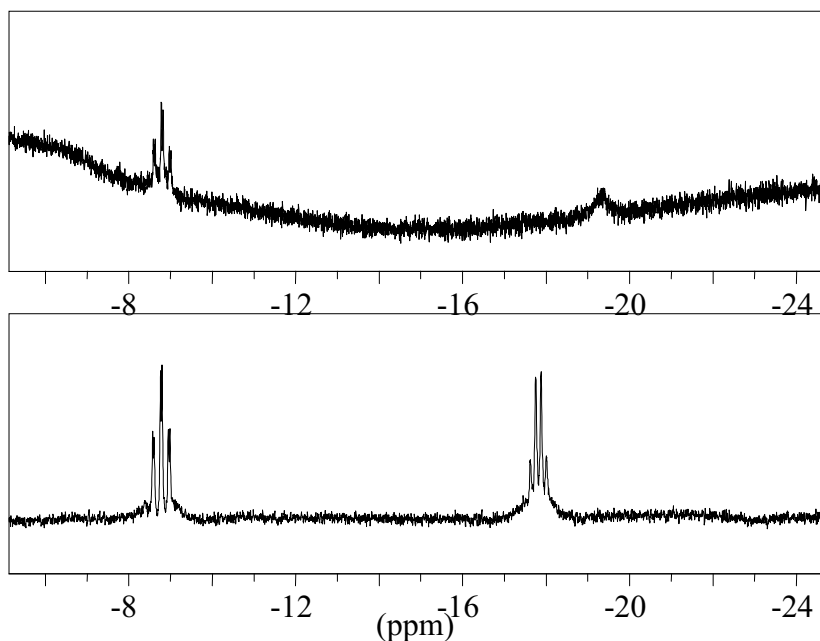


26. ábra

$[\text{RuCl}_2(\text{TPPMS})_2]$   $\text{HClO}_4$ -as oldatában hidrogén hatására  
kialakuló elnyelési sávok

( $c_{\text{kat}} = 8,58 \cdot 10^{-4}$ ,  $\text{Ru/P} = 1:4$ ,  $c_{\text{HClO}_4} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ )





27. ábra

[RuCl<sub>2</sub>(TPPMS)<sub>2</sub>] <sup>1</sup>H NMR spektruma sósavas (felül) és perklórsavas  
(alul) közegben

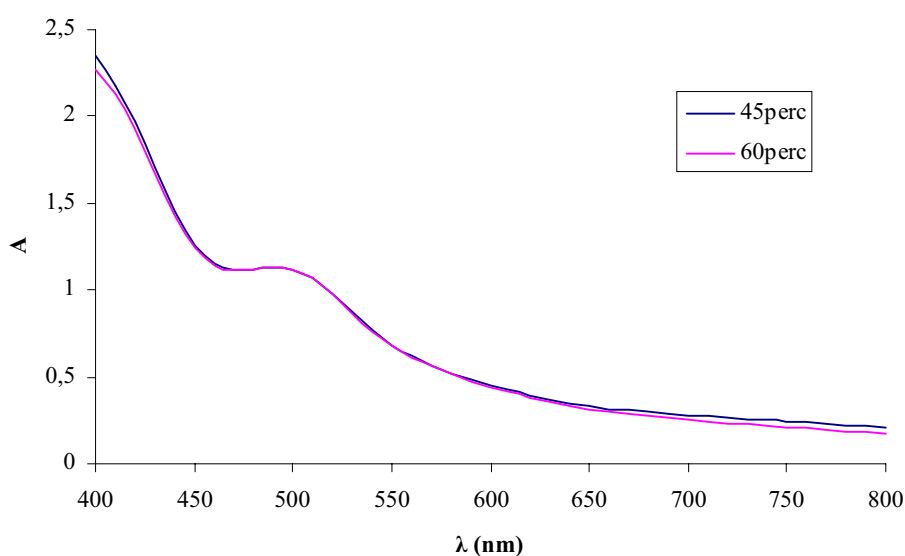
( $c_{\text{sav}} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$ , 20 mg katalizátor 0,4 ml sav+0,1 ml D<sub>2</sub>O keverékében  
oldva, Ru/P=1:4, T=50°C)

### Vizsgálatok bázikus közegben

A kezdeti lúgos közegű vizsgálatok 0,01 M NaOH oldatban történtek. Már a kiindulási oldatok színén látszott, hogy más komplexek vannak jelen az oldatban, mint savas közegben, ugyanis míg 1 bar H<sub>2</sub> nyomáson a savas oldatnak meggyvörös színe van, addig a lúgos oldat színe sárga maradt. Az Ar alatt való oldás során enyhe opálosodás jelentkezett, ami

csak a H<sub>2</sub> alatt való keverés hatására múlt el. Ez valószínűleg a kisebb oldhatóságú hidroxó-komplexek megjelenéséhez rendelhető jelenség. Mivel a CO<sub>2</sub> és a HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> hidrogénezése 10 bar körüli nyomáson történt, a továbbiakban nem dolgoztam 15 bar-nál nagyobb nyomáson.

Fontos látni, hogy az adott nyomásnak megfelelő egyensúly beállása milyen sebességgel zajlik le. Ennek érdekében első lépésben összehasonlítottam 45 és 60 perc hidrogén alatt való keverés után a [RuCl<sub>2</sub>(TPPMS)<sub>2</sub>]-ből kialakuló komplexek spektrumait.



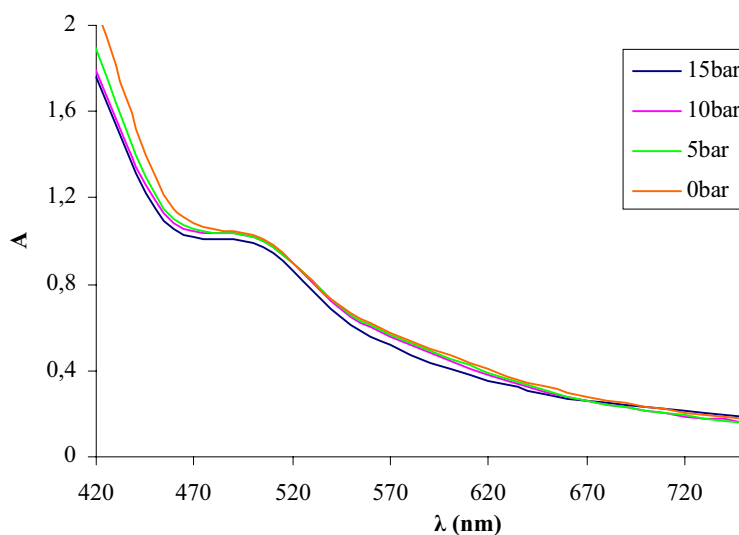
28. ábra

[RuCl<sub>2</sub>(TPPMS)<sub>2</sub>] NaOH-os oldatának spektrumai

( $c_{\text{kompl}} = 8,58 \cdot 10^{-4}$ , Ru/P=1:4,  $c_{\text{NaOH}} = 0,01 \text{ mol/dm}^3$ , 15 bar H<sub>2</sub>, T= 25°C)

Az összehasonlítás egyértelműen megmutatja, hogy 45 perc alatt befejeződik az átalakulás.

Amennyiben a nyomásváltozás hatását vizsgáljuk a fenti rendszeren, azt tapasztaljuk, hogy NaOH oldatban nem történnek annyira szembetűnő spektrális változások, mint HCl oldatban.

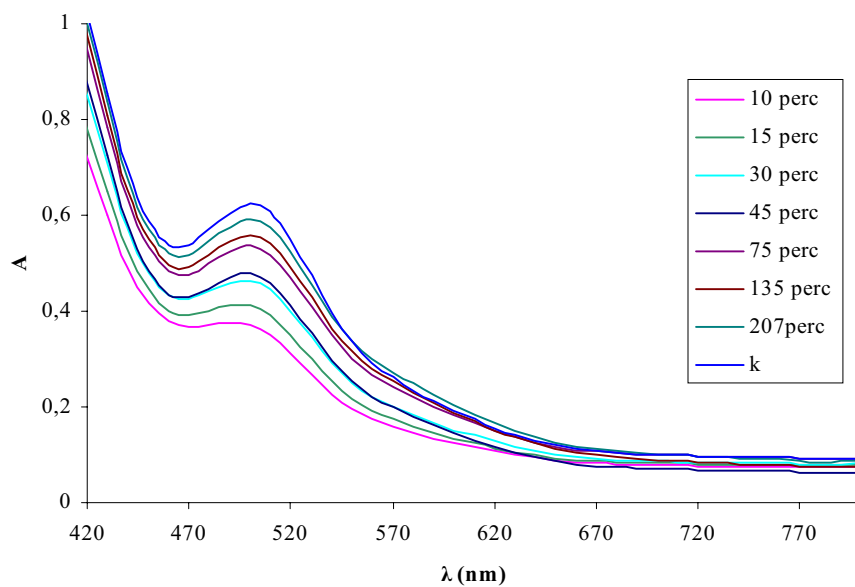


29. ábra

A nyomásváltozás hatása a  $[\text{RuCl}_2(\text{TPPMS})_2]$ -oldat  $\text{H}_2$  alatt kialakuló spektrumára

( $c_{\text{kat}} = 8,58 \cdot 10^{-4}$ , Ru/P= 1:4,  $c_{\text{NaOH}} = 0,01\text{M}$ ,  $\Delta p = 5 \text{ bar}$ ,  $t = 30 \text{ perc}$ ,  
 $T = 25^\circ\text{C}$ )

Ha 0,1 M koncentrációjú  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  oldatot használok oldószerként, akkor a spektrum teljesen hasonló. 15 bar nyomáson a hidrido-komplex kialakulása során az egyensúly láthatólag máshol áll be. Az utolsó, „k”-val jelölt mérőssor egy éjszakán át történő kevertetés után lett felvéve.

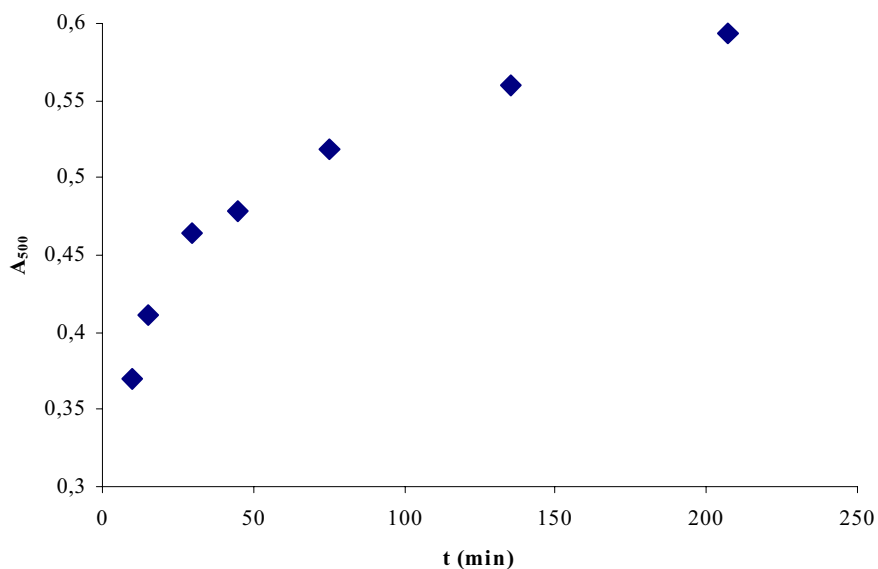


30. ábra

[RuCl<sub>2</sub>(TPPMS)<sub>2</sub>] komplexből H<sub>2</sub> alatt kialakuló hidrido-komplex  
spektruma

( $c_{\text{kat}} = 8,58 \cdot 10^{-4}$ , Ru/P= 1:4,  $c_{\text{Na}_2\text{HPO}_4} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$  p= 15 bar, T= 25 °C)

Az 500 nm-en mért abszorbancia értékek időbeli változásából látszik,  
hogy a folyamat kb. 50 perc után lelassul , de teljesen nem áll meg.

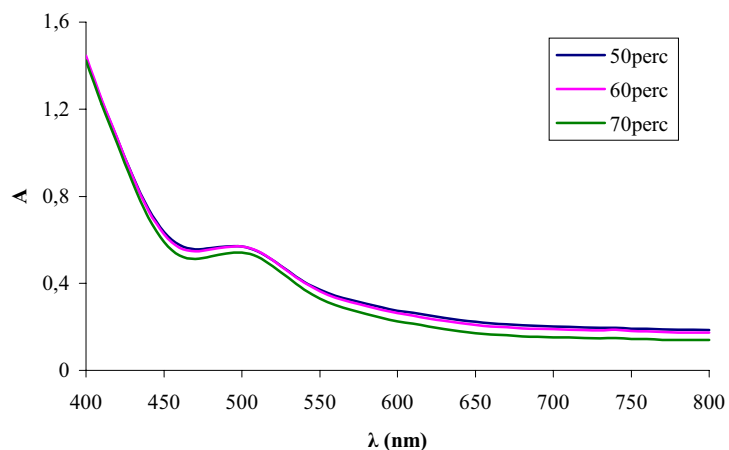


31. ábra

A 30. ábrán látható spektrumok abszorbancia-változása 500 nm-en az idő függvényében

( $c_{\text{kat}} = 8,58 \cdot 10^{-4}$ , Ru/P= 1:4,  $c_{\text{Na}_2\text{HPO}_4} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$  p= 15 bar, T= 25 °C,)

Elvégeztem 0,1M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> oldatban egy olyan mérésorozatot, melyben a különböző nyomáson beálló egyensúlyokat vizsgáltam 0 és 15 bar között. Minden nyomáson felvettem a megfelelő spektrumot 50, 60 és 70 percnyi kevertetés után, hogy lássam, van-e még lényeges változás. Azt tapasztaltam, hogy az 50 és 70 perc közötti időintervallumban a 15 bar-on felvett spektrum alakja – összhangban a fenti méréssel – kevésbé még változott, míg kisebb nyomásokon a rendszer 50 perc alatt gyakorlatilag elérte az egyensúly végállapotát (32-33. ábra).

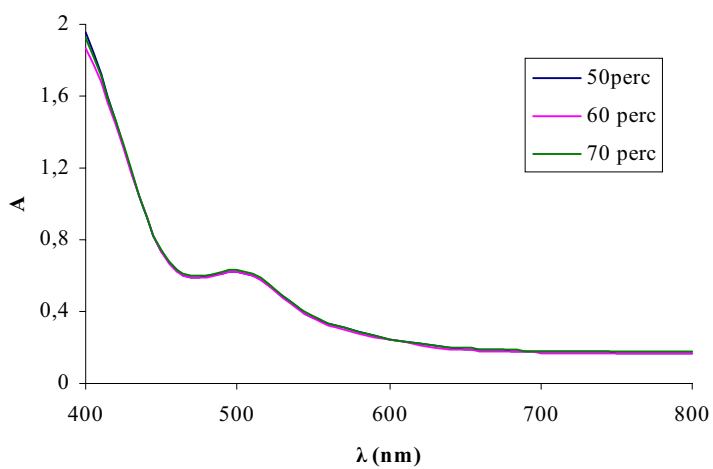


32. ábra

$\text{RuCl}_2(\text{TPPMS})_2$  komplexből kialakuló hidridek egyensúlyának beállása

15 bar hidrogén nyomáson

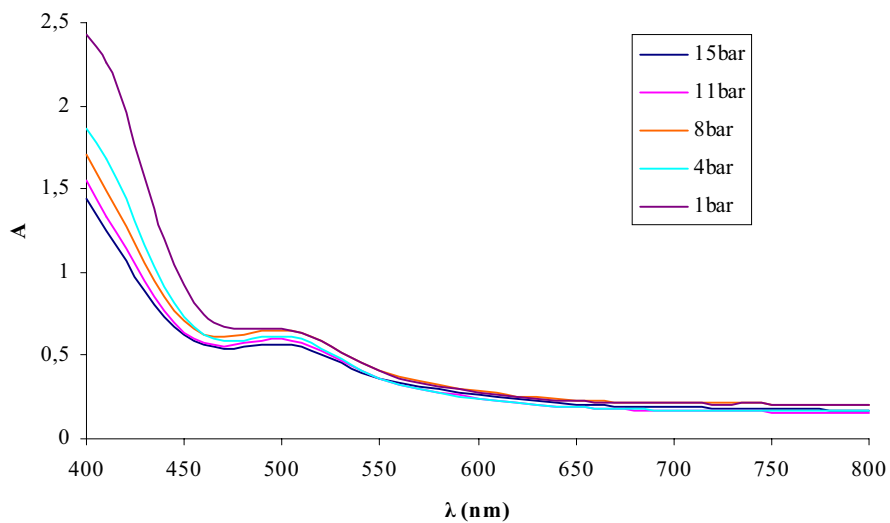
( $c_{\text{kat}} = 8,58 \cdot 10^{-4}$ ,  $\text{Ru/P} = 1:4$ ,  $c_{\text{Na}_2\text{HPO}_4} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$   $p = 15 \text{ bar}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ )



33. ábra  $[\text{RuCl}_2(\text{TPPMS})_2]$ -ből kialakuló hidrido-komplexek

egyensúlyának beállása 4 bar hidrogén nyomáson

( $c_{\text{kat}} = 8,58 \cdot 10^{-4}$ ,  $\text{Ru/P} = 1:4$ ,  $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ Na}_2\text{HPO}_4$  oldatban)

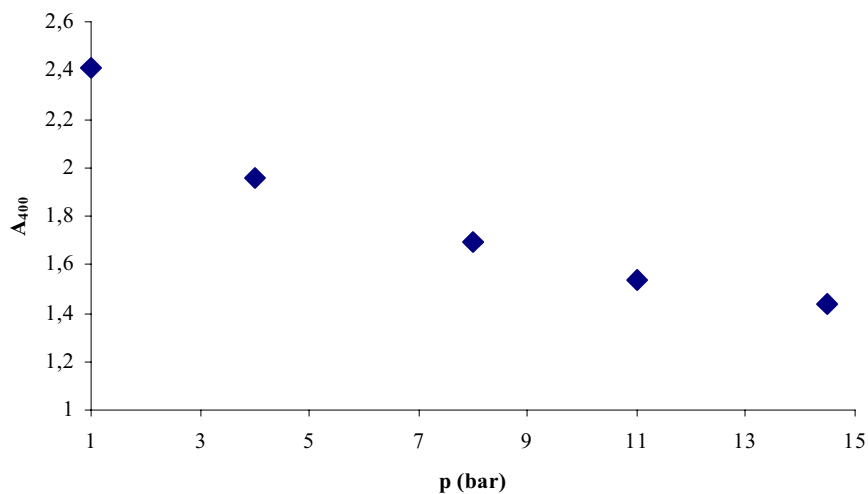


34. ábra

[RuCl<sub>2</sub>(PPPMS)<sub>2</sub>] Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>-os oldatának a H<sub>2</sub> nyomás változásával után kialakuló spektrumai

( $c_{\text{kat}} = 8,58 \cdot 10^{-4}$ , Ru/P= 1:4,  $c_{\text{Na}_2\text{HPO}_4} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$   $t = 60 \text{ perc}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ )

Ha az abszorbancia változását a nyomás függvényében ábrázoljuk, akkor láthatjuk, hogy a kiindulási komplex átalakulása még nem fejeződik be 15 bar nyomáson (35. ábra). Az, hogy kettőnél több részecske van jelen, azt a rendszerek megfelelő diagramjairól mindenütt leolvashatjuk (24.,26.,29.,30.,34. ábra), hisz egyetlen esetben sem találunk éles, jól definiálható izobesztikus pontot.



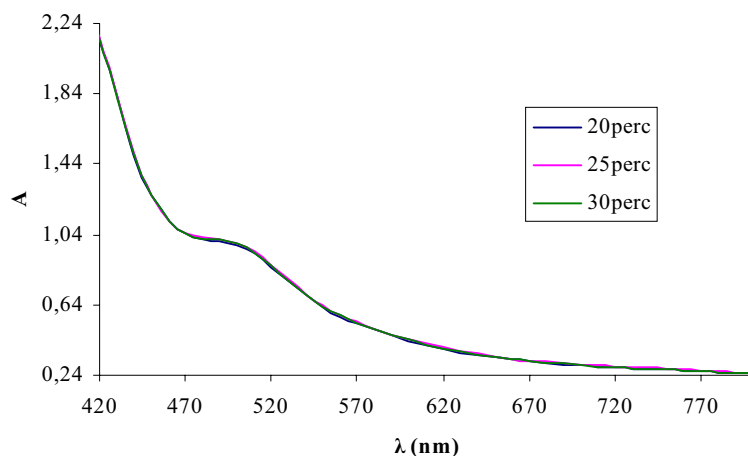
35. ábra

A 34. ábrán látható görbesereg abszorbancia változása 400 nm-en a nyomás függvényében

( $c_{\text{kat}} = 8,58 \cdot 10^{-4}$ , Ru/P= 1:4,  $c_{\text{Na}_2\text{HPO}_4} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$  t= 60 perc, T= 25 °C)

Mivel a CO<sub>2</sub> hidrogénezése 8,3-as pH-n megy végbe a legnagyobb sebességgel (a NaHCO<sub>3</sub>-oldat pH-ja), a kialakuló komplexek VIS spektrumait 8,3-re beállított pH értékű pufferben is vizsgáltam (36. ábra). Az egyensúly ezen a pH-n még hamarabb beáll. 20 perc kevertetés gyakorlatilag minden nyomáson elég volt a végállapot eléréséhez. A nyomásfüggést a 37. ábra mutatja:



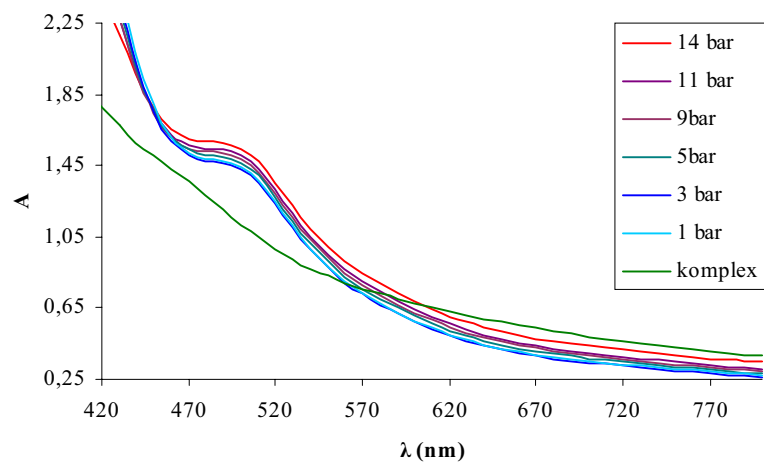


36. ábra

A [RuCl<sub>2</sub>(TPPMS)<sub>2</sub>] komplex abszorpciós spektrumának állandósága

Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> – NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> pufferben, hidrogén atmoszférában

( $c_{\text{kat}} = 8,58 \cdot 10^{-4}$ , Ru/P= 1:4, pH= 8,3, T= 25 °C, p=15 bar)



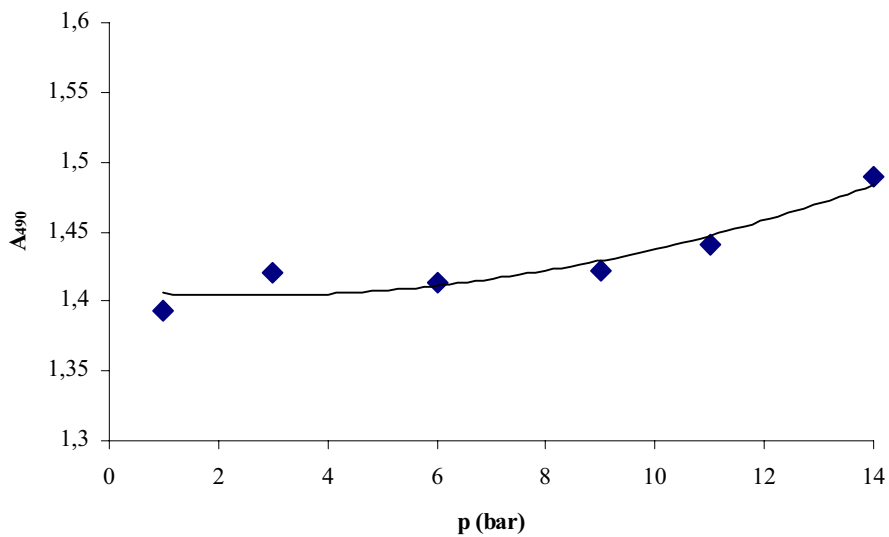
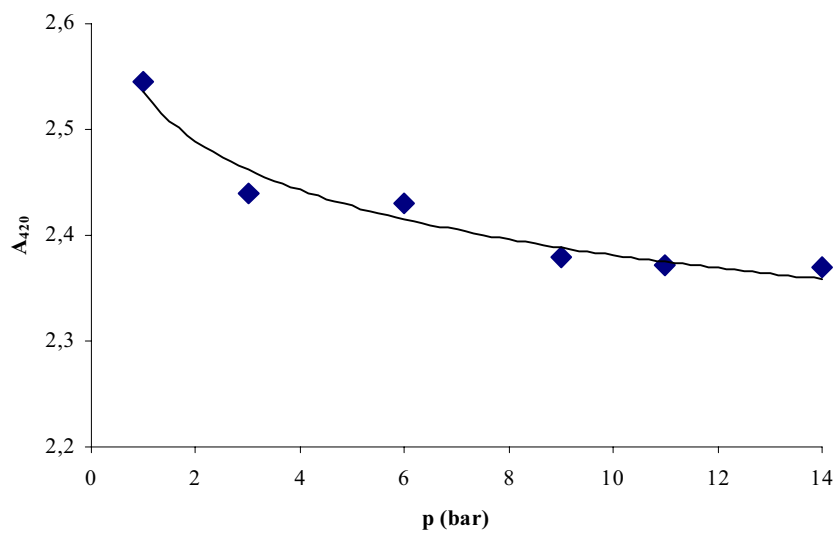
37. ábra

[RuCl<sub>2</sub>(TPPMS)<sub>2</sub>] oldatának, a nyomás változásával kialakuló spektrumai

Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> – NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> pufferben

( $c_{\text{kat}} = 8,58 \cdot 10^{-4}$ , Ru/P= 1:4, pH= 8,3, T= 25 °C, t=30 perc)

A spektrumról (37. ábra) látszik, hogy az oldatban legalább két különböző elnyelésű anyagfajta van jelen: 445 és 460 nm között izobesztikus pontot találunk. A metszéspont helyének precíz megadását nagyban megnehezíti a mérési módszereknél már említett körülmény, hogy ebben a készülékben nem tudtam síkfalú küvettát használni, így a mérés pontatlansága miatt egy szűk területen több metszéspont is található, amelyről ilyen körülmények között nem dönthető el, hogy több anyagfajta átalakulásához rendelhetők, vagy egyszerűen mérési hiba. Ha az izobesztikus ponthoz rendelt tartomány előtt és után ábrázoljuk az abszorbancia változását egy-egy kiragadott hullámhosszon a nyomás függvényében, akkor láthatjuk, hogy a nyomás növelésével az egyik anyagfajta (vagy az azonos hullámhosszon elnyelő komplexek) mennyisége csökken az oldatban, míg ezzel párhuzamosan egy másik anyagfajta mennyisége folyamatosan nő (38. ábra).



38. ábra

A 37. ábrán látható spektrumok abszorbanca változása 420 és 490 nm-en.

A spektroszkópiás mérések összefoglalásaképp elmondható, hogy a  $[\text{RuCl}_2(\text{TPPMS})_2]$  komplex oldatának hidrogén alatti kevertetése során bonyolult egyensúlyi rendszerek jönnek létre, amelyekben a kialakuló komplexek szerkezetét, illetve a különböző molekulák eloszlását mind a pH, mind a  $\text{H}_2$  nyomása befolyásolja. Mind az NMR, mind a látható spektroszkópiás mérések azt mutatják, hogy az eddig feltételezettnél jóval összetettebb folyamatok játszódnak le. A kialakuló komplexek szerkezetének felderítése még további vizsgálatokat igényel, de nem zárható ki molekuláris  $\text{H}_2$  – komplexek és polihidridek képződése sem. A szerkezet-meghatározást nehezíti, hogy a különböző formák egymásba alakulása igen gyors, és a kialakuló részecskék némelyike nem tanulmányozható eredményesen hagyományos NMR módszerekkel.

### **A katalitikus ciklus**

A katalitikus ciklus lépéseinek vizsgálatára nyomás alatti NMR vizsgálatokat végeztem. Különböző mintákat készítettem, és figyeltem, hogy az összetevők összemérésének sorrendjében, és a reakció előrehaladtával hogyan változik a minták  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$  és  $^{13}\text{C}$  NMR spektruma.

A minták készítése során megfigyeltem, hogy amikor a  $[\text{RuCl}_2(\text{TPPMS})_2]$ -hez  $\text{NaHCO}_3$ -ot mérek, majd feloldom, akkor az oldat színe világosabb sárgává válik. Bizonyos idő után az oldat megopálosodik, és nagyon lassan sárga csapadék válik le. A leválás sebessége függ a közeg pH-jától, de csak kevésbé függ a minta hőmérsékletétől. Erősebb melegítésre a csapadék egy része ugyan visszaoldódik, de lehűlés után újra kiválik.

A csapadék nagyon apró szemcseméretű volt, nagy része a 0,45  $\mu\text{m}$  pórusátmérőjű szűrőn is átment.  $\text{P}_2\text{O}_5$  felett egy éjszakán át szárítva a sárga szín – barnás vöröses átmeneten keresztül – sötét lilára változik, ám a folyamat reverzibilis, víz, vagy légnedvesség hatására az anyag megint élénk citromsárga lesz (ami újbóli szárítás után sötétlilára változik vissza).

Nagyon kevésé oldódik vízben, kevésé oldódik etanolban, és acetonban, ellenben metanolban jól oldható. Metanolos oldata is citromsárga színű, már nyomnyi mennyiségű oxigénnel érintkezve is rendkívül gyorsan oxidálódik, előbb zöldes színű lesz, majd, fémkiválás mellett megfeketedik az oldat.

A komplexet elemanalízisének eredményei bizonytalanok voltak, a párhuzamos mérések adatai szórtak, ennek oka, hogy a Ru jelenléte zavarja az összetevők pontos meghatározását. Az azonban biztosan kiderült, hogy az anyag nem tartalmaz klórt. További elemanalízist végeztettem más laboratóriumokban, ahol több párhuzamos mérés eredményeként a következő átlagolt adatokat kaptam. A komplex összetétele: C=43,62%, H=3,12%, S=6,13%, P=5,74%

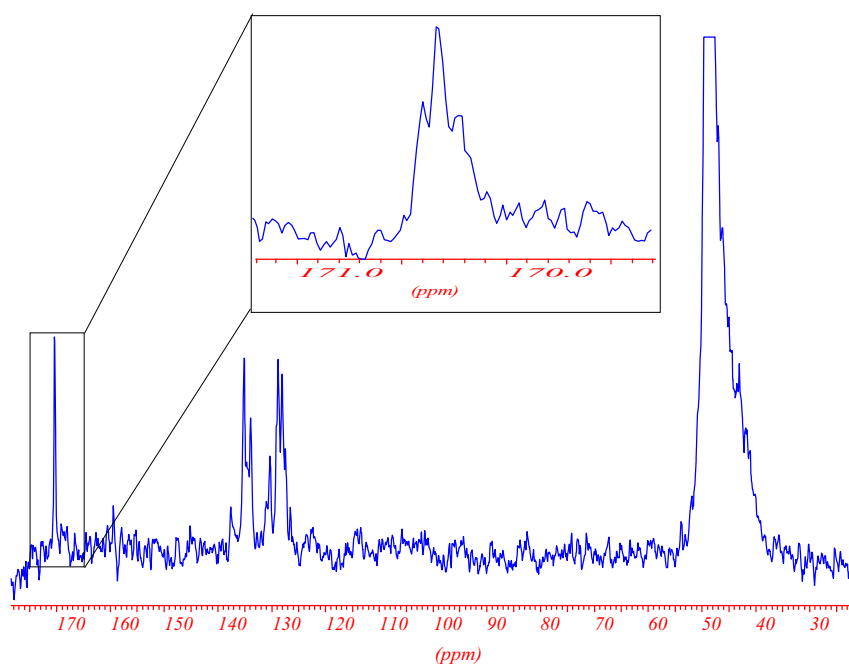
A hagyományos elemanalízist ICP spektroszkópiás mérésekkel egészítettem ki, melyben a Ru, P és S arányt vizsgáltam.

A Ru törzsoldatot 34,5% Ru tartalmú  $[\{\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}\}\text{Cl}_2]$  komplexből, a P törzsoldatot  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ -ból, a S törzsoldatot  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -ból készítettem. A kapott adatok 1 Ru atomra számolva 2 P és 1,6 S atomot mutatnak.

Ha a komplexet vízben 50°C-on 10 bar  $\text{H}_2$  alatt kevertetem, a csapadék feloldódik, és a mintából HPLC analízissel formiát mutatható ki, ez a  $\text{HCO}_3^-$  beépülését bizonyítja..

Az elemanalízisre kapott összes adat összevetése alapján a legvalószínűbb összegképlet:  $[\text{Ru}(\text{HCO}_3)_2(\text{TPPMS})_2]$ . Ezt támasztják alá a komplex metanolos oldatából készített  $^{31}\text{P}$  és  $^{13}\text{C}$  NMR felvételek is.

A 39. ábrán látható felvétel elkészítéséhez  $^{13}\text{C}$ -ban dúsított  $\text{NaHCO}_3$ -ból preparáltam a komplexet. A szabad  $\text{NaHCO}_3$   $^{13}\text{C}$  jele (160,2 ppm-nél) nem látható a spektrumban, tehát 170,3 ppm-nél található jel, a komplexben kötött  $\text{HCO}_3^-$  jele. (50 ppm-nél a deutero-metanol, a 125-145 ppm régióban pedig a fenil-szénatomok jelei találhatóak.) A jel szerkezete – triplet – azt mutatja, hogy a C atom két mágneseesen ekvivalens atommal csatol, a csatolási állandó (8 Hz) pedig megfelel a C-P csatolási értéknek<sup>[26]</sup>.



39.ábra

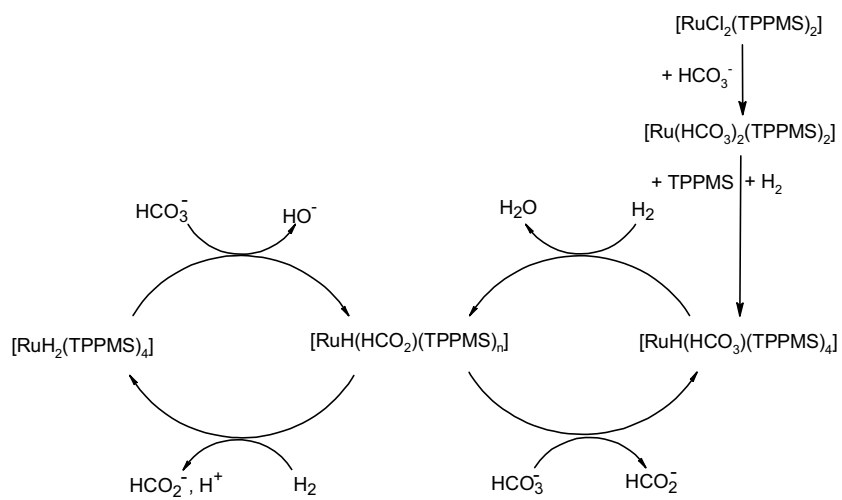
A  $[\text{Ru}(\text{HCO}_3)_2(\text{TPPMS})_2]$  komplex  $^{13}\text{C}$  NMR spektruma

A katalitikus ciklus kialakulását megelőző lépés tehát a  $[\text{RuCl}_2(\text{TPPMS})_2]$  komplex  $\text{Cl}^-$  - ionjainak  $\text{HCO}_3^-$  -ionokkal történő szubsztitúciója. A továbbiakban két foszfin koordinációjával a  $\text{H}_2$  hatására kialakul a  $[\text{RuH}(\text{HCO}_3)(\text{TPPMS})_4]$  komplex, majd ez a vegyület hidrogénnel reagálva a  $[\text{RuH}(\text{HCO}_2)(\text{TPPMS})_n]$ -é alakul át. A kialakuló komplex vizes oldatban már ismert<sup>[27]</sup>, „n” értéke 3 vagy 4 attól függően, hogy a formiát egyfogú, vagy kétfogú ligandumként kapcsolódik. A következő lépésben a formiátot helyettesítheti egy hidrogénkarbonát, ami által ismét a  $[\text{RuH}(\text{HCO}_3)(\text{TPPMS})_4]$  molekulához jutunk.

Egy másik alternatív út is elképzelhető: a  $[\text{RuH}(\text{HCO}_2)(\text{TPPMS})_n]$  komplex hidrogén hatására – formiát kilépése közben – tovább alakul, és a korábbi vizsgálatokból már ismert, lúgos közegben TPPMS főleg jelenlétében képződő *cisz*- $[\text{RuH}_2(\text{TPPMS})_4]$ -t kapjuk. Ezután egy lépésben bekövetkezik a  $\text{HCO}_3^-$  parciálisan pozitív töltésű szenére történő intramolekuláris hidridátadás, és a formiát-ion koordinációjával ismét a  $[\text{RuH}(\text{HCO}_2)(\text{TPPMS})_n]$  összetételű átmeneti termékhez jutunk. A ciklus bezárásaként a  $[\text{RuH}(\text{HCO}_2)(\text{TPPMS})_n]$ -ből hidrogén hatására – formiát kilépés mellett – kialakul a *cisz*- $[\text{RuH}_2(\text{TPPMS})_4]$ .

A  $[\text{RuH}(\text{HCO}_2)(\text{PPh}_3)_3]$  komplexet szilárd formában is előállították, szerkezetét röntgenkristallográfián meghatározták<sup>[28,29]</sup>. A  $[\text{RuH}(\text{HCO}_2)(\text{TPPMS})_n]$  és a hidrogén reakciójában formiát hasad ki a komplexből, és visszakapjuk a *cisz*-dihidrido komplexet.

Az  $^1\text{H}$  NMR vizsgálatok során, amíg a redukció folyt, nem volt semmilyen hidrido-komplex kimutatható, de a reakció befejeződése után a *cisz*- $[\text{RuH}_2(\text{TPPMS})_4]$  jelei egyértelműen azonosíthatók a spektrumban.



40. ábra

NaHCO<sub>3</sub> homogénkatalitikus hidrogénezésének javasolt mechanizmusa  
vizes oldatban



## Összefoglalás

Megállapítottam, hogy a  $[\text{RuCl}_2(\text{TPPMS})_2]$  komplex vizes közegben katalizálja a  $\text{CO}_2$  hidrogénezését. A reakcióban kizárólag hangyasav, illetve formiát képződik. A reakció sebessége nagyban függ a közeg pH-jától. Az irodalomban közzétett mechanisztikus magyarázatokban – még a vizes közegben lejátzatott reakciók esetén is – a  $\text{CO}_2$  molekula szerepel közvetlen reaktánsként. Ez természetesen nem zárható ki – különösen szerves oldószerekben – de vizsgálataim alapján látszik, hogy vizes oldatban a  $\text{CO}_2$  és a víz kölcsönhatásában keletkező három részecske közül a  $\text{HCO}_3^-$  – a másik kettőhöz képest – kiugróan nagy sebességgel reagál.

Munkám során részletesen leírtam a reakciókörülmények változtatásának a hangyasav képződésének sebességére gyakorolt hatását.

A reakciósebesség 1-10 bar nyomástartományban egyenes arányosságot mutat a hidrogén nyomásával. A gáztérben jelenlévő  $\text{CO}_2$  negatív hatást gyakorol a rendszerre: állandó hidrogénnyomás mellett a  $\text{CO}_2$  parciális nyomásának növelésével csökken a képződött formiát mennyisége.

A hőmérséklet növelése egy darabig gyorsítja a reakciót, de  $50^\circ\text{C}$  fölött egyre inkább a formiát bomlása lesz a kedvezményezett folyamat.

Az optimális fém-ligandum arányt négy foszfin koordinációja biztosítja, valószínűleg a katalitikusan aktív köztitermékben is négy foszfin kapcsolódik a központi Ru ionhoz.

A szerves N-tartalmú bázisok a  $\text{CO}_2$  és  $\text{HCO}_3^-$  redukciójában képződő hangyasav további reakcióba vitelével, vagy új, katalitikusan aktívabb köztitermék kialakításával a reakciót segítik. A legnagyobb aktivitásnövekedést kinolin alkalmazása során tapasztaltam.

Megvizsgáltam a különböző fémionok és fotoszenzibilis rendszer létrehozására alkalmas adalék, a  $[\text{RuCl}_2(\text{Bpy})_3]$  befolyását a reakciósebességre.

A  $[\text{RuCl}_2(\text{TPPMS})_2]$  komplex alkalmasnak bizonyult  $\text{CaCO}_3$  hidrogénezésére vizes közegben. A reakció előrehaladtával a reakciósebesség csökken, ami a képződő formiát inhibáló hatásának tulajdonítható. Ezt szisztematikus kísérletsorozattal bizonyítottam, melyben a kiindulási reakcióelegyhez egyre növekvő mennyiségű formiátot adtam. Azt találtam, hogy a kiindulási formiát koncentrációjának növekedésével a képződő formiát mennyisége csökkent.  $\text{NaHCO}_3$  oldat redukciója esetén nem jelentkezik az inhibíciós hatás.

Az irodalomból ismert, hogy a  $[\text{RuCl}_2(\text{TPPMS})_2]$  komplexből vizes oldatban, légköri nyomáson a pH-tól függően különböző összetételű hidrido-komplexek képződnek. Nyomás alatt végzett spektrofotometriás és  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  valamint  $^{31}\text{P}$  NMR spektrometriás mérésekkel bebizonyítottam, hogy a rendszerben az eddig ismert hidrideken kívül más összetételű molekulák is kialakulnak. A pontos szerkezet tisztázása további vizsgálatokat igényel.

Mechanizmust javasoltam a szén-dioxid  $[\text{RuCl}_2(\text{TPPMS})_2]$  által katalizált, vizes közegben történő hidrogénezésére, melyben a  $\text{HCO}_3^-$  molekula szerepel szubsztrátumként. A javasolt mechanizmus szerint két egymástól független ciklusban is képződhet a hangyasav, mely ciklusok között összekötő kapocs a  $[\text{RuH}(\text{HCO}_2)(\text{TPPMS})_4]$  komplex. A mechanizmusban szereplő  $[\text{Ru}(\text{HCO}_3)_2(\text{TPPMS})_2]$  komplex előállítására elsőként dolgoztam ki módszert, és igazoltam szerkezetét.

## Summary

[RuCl<sub>2</sub>(TPPMS)<sub>2</sub>] was found to catalyze the hydrogenation of CO<sub>2</sub> in aqueous solution. The only product is formic acid or formate. The rate of the reaction strongly depends on the pH. In the mechanistic interpretations published in the literature – even in aqueous systems – CO<sub>2</sub> molecule is included as the reactive species. Of course this can not be excluded - especially in organic solvents – however, it seems from my studies that out of the three species formed in the reaction of CO<sub>2</sub> and water (i.e. solvated CO<sub>2</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> rapidly reacts - at least relatively to the other two.

In my work I give a detailed study of the effect of various reaction conditions on the rate of this reaction.

The reaction rate shows linear correlation to the pressure of hydrogen in the range of 1-10 bar. In spite of this, the presence of CO<sub>2</sub> in the gas mixture has a negative impact. The amount of formate detected after the reaction is inversely proportional to the partial pressure of CO<sub>2</sub>.

Higher temperatures generally accelerate the reaction, but above 50°C the decomposition of the formate becomes more and more favoured.

The optimal ruthenium to phosphine ratio was found to be 1:4. It is possible, that the catalytically active species also contains four phosphines to one ruthenium.

Nitrogen-containing organic bases facilitate the process by reacting with the product formic acid, and/or by forming catalytically more active metal complexes. The use of quinoline resulted in the most significant increase in the reaction rate.

I also investigated the effect of several cations, and a photosensibilizer additive, [RuCl<sub>2</sub>(Bpy)<sub>3</sub>].

It was found, that the  $[\text{RuCl}_2(\text{TPPMS})_2]$  catalyst is able to hydrogenate  $\text{CaCO}_3$  in aqueous suspension under  $\text{CO}_2$  pressure with formation of  $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$ . It was observed that during the reaction the rate decreased dramatically. In a systematic study of this effect, I added increasing amounts of sodium formate to the reaction mixtures. It was observed, that formate inhibits the reaction: the more formate added to the mixture initially the less was formed in the reaction. In the case of  $\text{NaHCO}_3$  hydrogenation no inhibition occurs.

It is known from the literature that  $[\text{RuCl}_2(\text{TPPMS})_2]$  in aqueous solution, at atmospheric  $\text{H}_2$  pressure gives various hydrido-complexes depending on the pH. It was shown by medium pressure visible spectrophotometric measurements, as well as by  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  and  $^{31}\text{P}$  NMR studies, that there are new hydrido species in the reaction mixture whose structure is different from the ones known before. Clarification of the exact molecular structures needs further investigations.

A possible mechanism of hydrogenation of  $\text{NaHCO}_3$  solution was suggested, wherein the bicarbonate is involved as substrate. According to this mechanism, formic acid can be produced via two independent pathways. A mutual point of the two cycles is the  $[\text{RuH}(\text{HCO}_2)(\text{TPPMS})_4]$  complex. The  $[\text{Ru}(\text{HCO}_3)_2(\text{TPPMS})_2]$  complex is a new compound, first obtained and characterized during my studies; a method of preparation is given in the thesis.

## Felhasznált irodalom

1. K. Weissermel, H.-J Arpe: *Industrielle Organische Chemie*, 3<sup>rd</sup> ed., VCH, Weinheim, **1988**
2. Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th edition, VCH Weinheim **1986**
3. W. Leitner: *Angew. Chem.*, **1995**, 34, 2207 – 2221
4. P.G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori: *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2, 259-271
5. C. P. Lau, Y.Z. Chen.: *J. Mol. Catal. A: Chemical* 101 **1995** 33-36
6. Y. Inoue H. Izumida, Y. Sakaki, H. Hashimoto, *Chem. Lett.* **1976**, 863
7. M. M Taqui Khan, S. B.Halligudi, Shukla, S.: *J.Mol. Catal.* **1989**, 57, 47-60
8. X. Yin, J.R. Moss: *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 181, 27-59
9. O. Kröcher, R.A. Köppel, A. Baiker *Chem. Comm.* **1997**, 453-454
10. D.J.Darensbourg, P.Daigle: *Inorg Chem*, **1975** 14, 1217,
11. D.J. Darensbourg, F. Joó, Á. Kathó, M. Reibenspies, P.Daigle: *Inorg Chem.* **1994**, 33,200
12. F. Joó, *Aqueous Organometallic Catalysis*, Kluwer, Doordrecht, **2001**
13. D.J. Drury, J.E. Hamlin, *Eur. Patent Appl.* 0 095 321
14. J. Kovács: *Diplomamunka*; KLTE Fizikai-Kémiai Tanszék **1995**
15. D. R. Lide: *Handbook of Chemistry and Physics* 78<sup>th</sup> edition, CRC press **1998**

16. F. Joó, J. Kovács, Á. Kathó, A. C. Bényei, T. Decuir, D. J. Darensbourg: *Inorg. Synth.*, **1998**, 32, 1-8,
17. F. Joó, G. Laurenczy, P. Karády, J. Elek, L. Nádasdi and R. Roulet: *Appl. Organometal. Chem.* **2000**, 14, 857-859
18. F. Joó, J. Kovács, A. Cs. Bényei, Á. Kathó: *Catalysis Today*, **1998**, 42 441-448
19. Paez et al. *U.S. Patent* 5,753,584; **1998**
20. F. Joó, J. Kovács, A. Cs. Bényei, Á. Kathó: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 969-970
21. J. Gao, P. Xu, X. Yi, H. Wan, K. Tsai, *J. Mol. Catal.*, **1999**, 147, 99-104
22. I. S. Kolomnikov, T. S. Lobeeva; M. E. Vol'pin, *Izv. Akad. Nauk. Ser. Khim. SSSR*, **1972**, 2329-2330
23. S. Oishi, *J. Mol. Catal.*, **1987**, 39 225.
24. F. Joó, É. Csuhai, *J. Mol. Catal.*, **1988**, 49 L1-L5
25. P. Munshi, A.D. Main, J.C. Linehan, C.C. Tai and P. Jessop, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 7963-7971
26. F. Joó, J. Kovács, A. Cs. Bényei, L. Nádasdi, G. Laurenczy, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 193-199
27. A. Cs. Bényei, F. Joó, *J. Mol. Catal.*, **1990**, 58, 151
28. S. Komiya, A. Yamamoto, *J. Organometal. Chem.*, **1972**, 46, C58
29. I.S. Kolomnikov, A.I. Gusev, G.G. Aleksandrov, T.S. Lobeeva, Yu. T. Struchkov, M.E. Vol'pin, *J. Organometal Chem.*, **1973**, 59, 349