



Új, vízoldható Ru(II)-foszfin komplexek előállítása és katalitikus alkalmazása

Doktori (PhD) értekezés

Horváth Henrietta

Debreceni Egyetem
Természettudományi Kar

Debrecen, 2006

Ezen értekezést a Debreceni Egyetem TTK Kémia Doktori Iskola Reakciókinetika és katalízis programja keretében készítettem 2002-2006 között és ezúton benyújtom a Debreceni Egyetem TTK doktori (PhD) fokozatának elnyerése céljából.

Debrecen, 2006. február 7.

a jelölt aláírása

Tanúsítom, hogy *Horváth Henrietta* doktorjelölt 2002-2006 között a fent megnevezett Doktori Iskola Reakciókinetika és katalízis programja keretében irányítással végezte munkáját. Az értekezésben foglaltak a jelölt önálló munkáján alapulnak, az eredményekhez önálló alkotói tevékenységével meghatározóan hozzájárult. Az értekezés elfogadását javaslom.

Debrecen, 2006. február 7.

a témavezető aláírása

Új, vízoldható Ru(II)-foszfin komplexek előállítása és katalitikus alkalmazása

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

Írta: Horváth Henrietta okleveles vegyész

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

Témavezető: Dr. Kathó Ágnes

A doktori szigorlati bizottság:

elnök: Dr.
tagok: Dr.
Dr.

A doktori szigorlat időpontja: 2006.....

Az értekezés bírálói:

Dr.
Dr.

A bírálóbizottság:

elnök: Dr.
tagok: Dr.
Dr.
Dr.
Dr.

Az értekezés védésének időpontja: 2006.....

Tartalomjegyzék

| | |
|--|-----------|
| 1. BEVEZETÉS ÉS CÉLKITŰZÉS | 1 |
| 2. IRODALMI ELŐZMÉNYEK | 3 |
| 2.1. HIDROGÉNEZÉS ÉS HIDROGÉN ÁTVITELI REAKCIÓK | 3 |
| 2.1.1. Szén-dioxid (hidrogénkarbonát) hidrogénezése vizes közegben..... | 5 |
| 2.1.2. Vízoldható félszendvics Ru-komplexek alkalmazása hidrogénezési és H-átviteli reakciókban | 9 |
| 2.2. HIDROSZILILEZÉS | 16 |
| 2.2.1. Terminális alkinek hidroszililezési reakciói..... | 18 |
| 2.2.1.1. Reakciók szerves oldószerekben | 18 |
| 2.2.1.2. Reakciók víz jelenlétében | 21 |
| 2.2.2. Szén-dioxid hidroszililezése | 22 |
| 3. KÍSÉRLETI ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK..... | 24 |
| 3.1. FELHASZNÁLT ANYAGOK, VEGYSZEREK | 24 |
| 3.2. A Ru-KOMPLEXEK ELŐÁLLÍTÁSA..... | 25 |
| 3.2.1. $[RuCl_2(arén)(L)]$ összetételű vegyületek előállítása | 25 |
| 3.2.1.1. $[RuCl_2(\eta^6-C_{10}H_{14})(pta)]$ | 25 |
| 3.2.1.2. $[RuCl_2(\eta^6-C_6H_6)(pta)]$ | 25 |
| 3.2.1.3. $[RuCl_2(\eta^6-C_6H_6)(mtpms)]$ egykristály képzése | 26 |
| 3.2.1.4. $[RuCl_2(\eta^6-C_{10}H_{14})P(CH_2CH_2CH_2OH)_3]$ | 27 |
| 3.2.1.5. $[RuCl(\eta^6-C_{10}H_{14})(pta)(mtppts)]Cl$ | 27 |
| 3.2.2. $[RuHCl(CO)(mtpms)_3]$ és $[RuH(H_2O)(CO)(mtpms)_3]^+$ előállítása..... | 29 |
| 3.2.2.1. $[RuHCl(CO)(mtpms)_3]$ | 29 |
| 3.2.2.2. $[RuH(H_2O)(CO)(mtpms)_3](BF_4)$ | 29 |

| | |
|--|----|
| 3.2.3. $[RuCl(NCMe)_4(P^iPr_3)](BF_4)$ és származékainak előállításá..... | 30 |
| 3.2.3.1. $[RuCl(NCMe)_4(P^iPr_3)](BF_4)$ | 30 |
| 3.2.3.2. $[Ru(H_2O)(NCMe)_4(P^iPr_3)](BF_4)_2$ | 31 |
| 3.2.3.3. $[Ru(NCMe)_4\{P(OMe)_3\}(P^iPr_3)](BF_4)_2$ és $[Ru(NCMe)_4\{P(OMe)_3\}_2](BF_4)_2$ | 32 |
| 3.2.3.4. $[Ru(NCMe)_4(P^iPr_3)_2](BF_4)_2$ | 33 |
| 3.2.3.5. $[Ru(NCMe)_4(HPz)(P^iPr_3)](BF_4)_2$ | 34 |
| 3.2.3.6. $[Ru(MeOH)(NCMe)_4(P^iPr_3)](BF_4)_2$ | 35 |
| 3.2.3.7. $[Ru(NCMe)_5(P^iPr_3)](BF_4)_2$ | 36 |
| 3.2.3.8. $[(P^iPr_3)(NCMe)_3Ru(\mu-pz)_2Ru(NCMe)_3(P^iPr_3)](BF_4)(Cl)$ | 36 |
| 3.3. KÍSÉRLETI MÓDSZEREK | 37 |
| 3.3.1. Hidrogénezési és hidrogén átviteli reakciók..... | 37 |
| 3.3.2. Hidroszililezési reakciók | 42 |
| 3.3.3. Új, vízoldható Ru(II)-foszfin komplexek szerkezetigazolása..... | 43 |
| 3.3.3.1. Az $[RuCl_2(arén)(L)]$ összetételű komplexek illetve a $[RuHCl(CO)(mtpms)_3]$ és a $[RuH(H_2O)(CO)(mtpms)_3](BF_4)$ komplexek szerkezetazonosítása..... | 43 |
| 3.3.3.2. A $\{[RuCl_2(cod)]_n\}$ prekursorokból előállított komplexek szerkezetazonosítása..... | 44 |
| | |
| 4. EREDMÉNYEK | 45 |
| 4.1. AVÍZOLDHATÓ FOSZFINT TARTALMAZÓ FÉLSZENDVICS Ru-KOMPLEXEK ELŐÁLLÍTÁSA ÉS JELLEMZÉSE | 45 |
| 4.1.1. A $[RuCl_2(\eta^6-C_6H_6)(pta)] \cdot H_2O$ és a $[RuCl_2(\eta^6-C_6H_6)(mtpms-gua)]$ szerkezete | 46 |
| 4.1.2. A $[RuCl_2(\eta^6-aromás)(L)]$ komplexek vizes oldatainak ^{31}P -NMR- vizsgálata | 48 |
| 4.1.3. $[RuCl_2(\eta^6-C_{10}H_{14})(pta)]$ és $mtpms$ reakciója | 51 |
| 4.1.4. A $[RuCl_2(arén)(L)]$ komplexek reakciója H_2 -nel vizes közegben | 52 |

| | |
|---|-----|
| 4.1.5. $[RuCl_2(\eta^6-C_{10}H_{14})(pta)]$ reakciója Na-formiáttal..... | 58 |
| 4.1.6. $NaHCO_3$ hidrogénezése vizes közegben | 60 |
| 4.1.7. Fahéjaldehid hidrogénezése | 63 |
| 4.2. A $[RuHCl(CO)(mtppps)_3]$ ÉS $[RuH(H_2O)(CO)(mtppps)_3](BF_4)$ ELŐÁLLÍTÁSA ÉS KATALITIKUS TULAJDONSÁGAIK ÖSSZEHASONLÍTÁSA..... | 66 |
| 4.2.1. A $[RuHCl(CO)(mtppps)_3]$ és $[RuH(H_2O)(CO)(mtppps)_3](BF_4)$ előállítása | 66 |
| 4.2.2. A $[RuHCl(CO)(mtppps)_3]$ hidrolízise és a $[RuH(H_2O)(CO)(NCMe)(mtppps)_3](BF_4)$ deprotonálódása | 69 |
| 4.2.3.A $[RuHCl(CO)(mtppps)_3]$ és a $[RuH(CO)(H_2O)(mtppps)_3]BF_4$ komplexek katalitikus tulajdonságainak összehasonlítása..... | 73 |
| 4.3. $RuX(NCMe)_4(P^iPr_3)](BF_4)_n$ (X = Cl, n= 1 ; X = H ₂ O, n= 2) KATALIZÁTOROK ÉS SZÁRMAZÉKAIK ELŐÁLLÍTÁSA, KATALITIKUS TULAJDONSÁGAIK ÖSSZEHASONLÍTÁSA | 82 |
| 4.3.1. $[RuCl(NCMe)_4(P^iPr_3)](BF_4)$ és származékainak előállítása, szerkezetazonosításuk..... | 82 |
| 4.3.2. A $[RuCl(NCMe)_4(P^iPr_3)](BF_4)]$ akválódása és a $[Ru(H_2O)(NCMe)_4(P^iPr_3)](BF_4)_2$ deprotonálódása..... | 92 |
| 4.3.2.1. A $[RuCl(NCMe)_4(P^iPr_3)](BF_4)_2$ szolvólízise vízben és metanolban..... | 92 |
| 4.3.2.2. A $[Ru(OH_2)(NCMe)_4(P^iPr_3)](BF_4)_2$ komplex savi disszociációs állandójának (pK_a) meghatározása | 95 |
| 4.3.3. $[RuCl(NCMe)_4(P^iPr_3)](BF_4)$ és $[Ru(H_2O)(NCMe)_4(P^iPr_3)](BF_4)_2$ komplexek alkalmazása katalitikus folyamatokban..... | 96 |
| 4.3.3.1. Fenilacetilén hidroszililezése..... | 96 |
| 4.3.3.2. Allil-alkoholok hidrogénezése | 99 |
| 4.4. ÁLTALÁNOS KÖVETKEZTETÉSEK. A KOMPLEX SZOLVOLÍTIKUS REAKCIÓI ÉS A KLOROKOMPLEXEK HIDROLÍZISÉNEK SZEREPE A KATALÍZISBEN | 102 |

| | |
|------------------------------|------------|
| 5. ÖSSZEFOGLALÁS..... | 105 |
| 6. SUMMARY | 112 |
| FÜGGELÉK 1..... | 118 |
| FÜGGELÉK 2..... | 119 |
| IRODALOMJEGYZÉK..... | 120 |

A dolgozatban szereplő rövidítések magyarázata

| | |
|--------------------------------------|---|
| cod: | 1,5 ciklooktadién |
| mtpms: | difenil-(3-szulfofenil)-foszfin Na-sója |
| mtpms-gua: | difenil- (3-szulfofenil)-foszfin guanidínium sója |
| mtppts: | trisz(3-szulfofenil)-foszfin Na sója |
| pta: | 1,3,5-triaza-7-foszfadamantán |
| PⁱPr₃: | triizopropil-foszfin |
| PPh₃: | trifenil-foszfin |
| TOF: | (Turnover Frequency): óránkénti katalitikus ciklusszám (átalakult szubsztrátum)/(katalizátor x idő) ⁻¹ , mol/molh |
| DMSO: | dimetil-szulfoxid |
| nbd: | norbordién |
| THF: | tetrahidro-furán |
| bpy: | 2,2'-bipiridin |
| phen: | 1,10-fenantrolin |
| en: | etilén-diamin |
| aa: | aminosav |
| BMIM: | 1-butil-3-metil-imidazólium |
| Cp: | ciklopentadienil |
| Cp*: | pentametil-ciklopentadienil |
| dppbts: | $o\text{-C}_6\text{H}_4\{\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_2\}_2$ |
| SDS: | nátrium-dodecil-szulfát |
| HPz: | pirazolát |
| 1,2 DCE: | 1,2 diklór-etán |
| MeO-celloszolv: | 2-metoxi-etoxi-etanol = dietilén-glikol-metil-éter |
| Celloszolv: | 2-etoxi-etanol |
| ESI: | elektron spray ionizáció |
| C₁₀H₁₄: | <i>p</i> -cimol |

Köszönetnyilvánítás

Köszönöm témavezetőmnek, *Dr. Kathó Ágnes* tudományos főmunkatársnak a munkámhoz nyújtott segítségét, hasznos tanácsait, az átadott szaktudást, tapasztalatokat. Köszönöm mindenre kiterjedő támogatását, folyamatos biztatását a még tökéletesebb és eredményesebb munkára és azt is, hogy dolgozatom összeállításában a segítségemre volt.

Ezúton szeretnék köszönetet mondani *Dr. Joó Ferenc* tanszékvezető egyetemi tanárnak, nemcsak azért, hogy lehetővé tette a Debreceni Egyetem Fizikai- Kémiai Tanszékén a doktori dolgozatom elkészítését, hanem azért is, hogy az elmúlt évek során támogatta fejlődésemet, előrehaladásomat. Köszönet illeti azért is, hogy munkámat mindvégig figyelemmel kísérte, értékes útmutatásaival segítette.

Külön köszönöm *Papp Gábor* tudományos segédmunkatársnak a dolgozatom 2. fejezetéhez nyújtott segítségét. Köszönöm, hogy a preparatív munka mellett az NMR eredményeimet is gazdagította.

Köszönöm *Dr. Laurency Gábornak* a nagyfokú közreműködését a lausanne-i ösztöndíjak elnyerésében. Köszönettel tartozom azért is, hogy mind elméleti, mind pedig gyakorlati problémák megoldásában segítségemre volt, és megtanított az NMR mérés technika alapjaira.

Köszönettel tartozom *Dr. Eduardo Solan*nak és *Dr. Marta Martinnak*, hogy lehetővé tették, hogy Marie Curie ösztöndíj keretében a zaragozai egyetem Szervetlen Kémiai Tanszékén dolgozhassak. *Dr. Marta Martinnak* külön köszönöm, hogy megismertette velem a preparatív kémia szépségeit, kihívásait s köszönöm, hogy szakmai tudását -fáradalmat nem ismerve- átadta, ezzel gazdagítva tudásomat. Köszönöm spanyol társaimnak: *Olga Torres, Loli Ibarra, Dr. Janeth Navarro, Jose Antonio Camerano, Mari Carmen, Dr. Enrique Oñate, Carlos Martin*, elsősorban a barátságukat, másrészt, hogy segítségemre voltak

abban is, hogy zaragozai tanulmányutam során a laboron kívül a mindennapi életben is elboldoguljak.

Köszönöm *Dr. Ósz Katalinnak* a pH potenciometrikus mérésekhez és a pKa meghatározásához nyújtott segítségét.

Köszönet illeti *Dr. Bányai Istvánt* és *Dr. Horváthné Dr. Csajbók Évát* az NMR mérésekhez és értékelésükhöz nyújtott segítségükért.

Köszönetemet fejezném ki *Dr. Bényei Attila Csaba* tudományos főmunkatársnak a röntgendiffrakciós szerkezetmeghatározásban nyújtott segítségéért.

Köszönöm társaimnak, *Varga Ildikónak*, *Kovács Gábornak*, *Jeszenszky Andrásnak* és *Szántó G. Tibornak*, barátságukat, segítőkészségüket. Köszönettel tartozom a tanszék minden dolgozójának, akik munkámat segítették.

Végül, de nem utolsósorban köszönettel tartozom férjemnek *Győrvári Viktornak* és családomnak, amiért mindvégig támogattak és kitartottak mellettem.

1. Bevezetés és célkitűzés

A fémorganikus kémiában gyakran alkalmaznak nedvességre érzékeny reagenseket, így a szigorúan vízmentes közeg szükségessége a fémorganikus folyamatokban sokáig megdönthetetlen tételnek tűnt (paradoxon, hogy Zeise az első fémorganikus vegyületet, a $[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$ -t vízben állította elő 1827-ben). Az általánosan használt klórozott szénhidrogének, aromás oldószerek azonban illékonyaságuk, és toxikusságuk révén szennyezik a környezetet, ezért ezeknek környezetbarát oldószere való kicserélése egyre sürgetőbbé vált.

Az oldószerek elhagyása lenne a legüdvözítőbb, de ez az út gyakran nem járható. Mind többen használnak viszont un. „zöld” oldószereket, melyek közül kiemelkedő jelentőségűek a víz, a szuperkritikus CO_2 és az ionos folyadékok.

A felsorolásban a víz van az élen, mert környezetbarát, olcsó, egészségre ártalmatlan, nem gyúlékony és nagy mennyiségben hozzáférhető. Protikus és nagymértékben poláris karaktere miatt ideálisnak tekinthető a dipoláris átmeneti állapotú reakciók esetén. Számos, biológiai szempontból is jelentős szubsztrátum (pl. szénhidrátok) reakciói pedig szinte kizárólag ebben a közegben játszódnak le.

Napjainkban gyakran használják a vizet az un. kétfázisú, kevert reakciókban, mert egyáltalán nem vagy csak kis mértékben elegyedik a legtöbb szerves oldószerevel. Ez utóbbiban oldott szubsztrátum és a vizes fázisban jelenlevő katalizátor reakciója intenzív keverés révén valósul meg. Ennek megállítása után a vizes fázisban oldott katalizátor könnyen elválasztható a terméket tartalmazó szerves fázistól, és újabb reakcióban ismételtelen felhasználható. A katalizátor vízben való „rögzítésének”

elengedhetetlen feltétele az, hogy jól oldódjon ebben a közegben. A homogén katalízisben leggyakrabban alkalmazott, foszfinokat tartalmazó platinafém-komplexek azonban nem ilyenek. A legtöbb foszfin ugyanis nem oldódik vízben, ezért különböző módosításokkal (legegyszerűbben valamilyen ionos vagy erősen poláris csoport: $-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_3^+$ beépítésével) vízben oldhatóvá kell tenni.

A szerves oldószerekben hatékony katalizátorok szinte mindegyikének előállították a vízdoldható analógját (gyakran többfélet is a különbözőképpen módosított foszfinok alkalmazásával). Ezek közül a Ru-komplexek általában úgy készülnek, hogy RuCl_3 -t a megfelelő vízdoldható foszfínnal reagáltatják.

Munkám egyik célja az volt, hogy egyéb Ru-források alkalmazhatóságát vizsgáljam. Azokra a kérdésekre kerestem a választ, hogy a könnyen előállítható, aromás vegyületet (arén) tartalmazó Ru-dimer $[\{\text{RuCl}_2(\text{arén})\}_2]$ ill. ciklooktadiénnel (cod) képzett polimer $[\{\text{RuCl}(\text{cod})\}_n]$ ismert foszfinokkal való reakcióiban képződnek-e vízdoldható vegyületek? Ha igen, akkor milyen katalitikus tulajdonságokat mutatnak vízdoldható szubsztrátum (pl. bikarbonát, allilalkohol) vizes közegű hidrogénezésében avagy vizes-szerves kétfázisú kevert reakciókban? Disszertációm további célkitűzése az volt, hogy felderítsem milyen különbségek adódnak a szerves ill. a vizes közegben oldott katalizátorok viselkedésében, és ezek hogyan befolyásolják a katalitikus folyamatok lefolyását, szelektivitását.

2. Irodalmi előzmények

Doktori munkám három nagyobb egységre oszlik. Az első rész a vízoldható foszfint tartalmazó félszendvics Ru-komplexek előállítását és katalitikus reakciókban -elsősorban a HCO_3^- vizes közegű hidrogénezésében- való alkalmazását foglalja magába. Ennek megfelelően az irodalmi összefoglaló első hányada a vizes közegű hidrogénezés, és ezen belül a CO_2 hidrogénezés ismereteit valamint a vízoldható félszendvics Ru-komplexek előállítását és katalitikus sajátságait foglalja össze.

Értekezésem további két fejezetében vizes-szerves kétfázisú hidroszililezésről lesz szó. E reakciótípusnak általános összefoglalása mellett kitérek a II. fejezetben használt $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtpms})_3]$ komplexszel kapcsolatos ismeretekre is. Hasonlóképpen összefoglalom a harmadik fejezetben katalizátorként alkalmazott $[\text{RuCl}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)]^+$ komplexszel kapcsolatos irodalmat is.

2.1. Hidrogénezés és hidrogén átviteli reakciók

A hidrogénezés az egyik legfontosabb homogén katalitikus eljárás: számos gyógyszerészeti, növényvédelmi és kozmetikai szempontból fontos vegyület előállítása ilyen módon történik.

Jelentőségét az is jelzi, hogy a fémkomplexek által katalizált reakciók bemutatására leggyakrabban az olefinek $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ (Ph = fenil) által katalizált hidrogénezését említik. Ennek a reakciónak a mechanizmusát igen részletesen tanulmányozták [1], és a megállapítások sok vonatkozásban a

vizes közegű hidrogénezésre is érvényesek. Három lényeges eltérést azonban érdemes megemlíteni.

A hidrogén molekula hasadása homolitikusan és heterolitikusan egyaránt bekövetkezhet:



Gázfázisban a homolitikus hasítás 436 kJ mol^{-1} , míg a heterolitikus 1674 kJ mol^{-1} energiát követel, azaz az (1) egyenlet szerinti aktiválás a valószínűbb. A (2) folyamatban képződő H^+ valamint H^- hidratációját jelentős (1090 kJ mol^{-1} és -435 kJ mol^{-1}), míg a H-gyökét kis mértékű (-4 kJ mol^{-1}) entalpiaváltozás kíséri: vízben a heterolitikus bomlás válik kedvezményezetté [1].

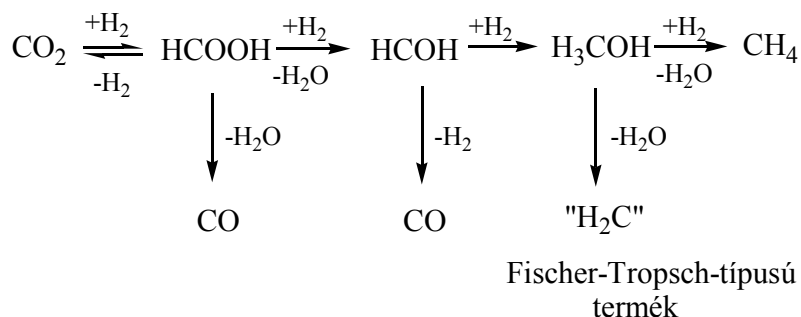
Eltérés van a H_2 oldékonyságában is: vizes rendszerekben 2-5-ször nagyobb nyomás szükséges ahhoz, hogy az oldott hidrogén-koncentráció ugyanakkora legyen, mint a közönséges szerves oldószerekben. Az oldott hidrogén koncentrációja nemcsak a hidrogénezés mértékét, hanem a katalitikus hidrogénezés szelektivitását is befolyásolja.

Végül a H_2 heterolitikus bomlásakor képződő H^+ változást eredményez az oldat pH-jában is. A katalizátorok és szubsztrátumok némelyike maga is sav/bázis viselkedést mutat és azok protonált/deprotonált állapota nagymértékben befolyásolja a katalizált reakciót.

2.1.1. Szén-dioxid (hidrogénkarbonát) hidrogénezése vizes közegben

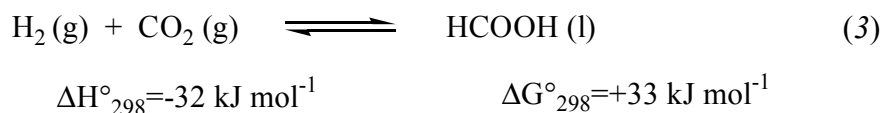
Napjainkban a szén-dioxid mennyisége különböző tevékenységek (főként ipari folyamatok és antropogén hatások) által oly mértékben megnőtt, hogy a kyotói egyezményt aláíró országok e gáz légkörbe való bocsájtására vonatkozóan önkorlátozást vezettek be. Ugyanakkor a fosszilis energiaforrások egyre inkább kimerülőben vannak. Mindkét problémát orvosolná a CO₂ nyersanyagként történő felhasználása.

Molekuláris hidrogénnel való reakciója különböző lehetőségeket kínál: lépésről-lépésre történő redukciónakor hangyasav, formaldehid, metanol és végül metán keletkezik (2.1.1.a. ábra). Vizes oldatban, fémorganikus vegyület által katalizált folyamatban leginkább hangyasav keletkezik, bár CO, formaldehid és metán keletkezését is leírták már [2].



2.1.1.a. ábra: A szén-dioxid H₂-nel való redukciónak lépései

A hidrogén és a szén-dioxid reakciója exoterm hőszínezetű, azonban a kedvezőtlen entrópiaeffektus miatt (két gáz reakciójában egy H-híd kötések révén asszociátumokat alkotó folyadék keletkezik) termodinamikailag nem kedvezményezett.



Vizes oldatban azonban, amikor a kiindulási anyagok hidratált formái reagálnak egymással a reakciót kísérő entrópiakülönbség kisebb, a reakció szabadentalpia változása negatív ($\Delta G^\circ_{298} = -4 \text{ kJ mol}^{-1}$) [2],



azaz a folyamat termodinamikailag kedvező. Nem szabad azonban elfelejteni, hogy ezek az adatok standard körülményekre vonatkoznak. A kinetikai gát legyőzéséhez 25°C-nál magasabb hőmérsékletre és katalizátorra van szükség. Sajnos, hasonló katalizátorok katalizálják a fordított irányú folyamatot is. Így pl. alacsony nyomáson a HCOOH alkotóelemeire, H₂-re és CO₂-re bomlik (CO és H₂O keletkezését is kimutatták ilyen körülmények között) [2].

Az egyensúly a HCOOH további reakciójával eltolódhat a felső nyíl irányába. Ilyen reakció lehet pl. bázissal a formiát-anion, az aminokkal a formamid vagy az alkoholokkal a hangyasav-észterek képződése. Vizes oldatban a CO₂/karbonát egyensúllyal is számolni kell:



A pH, a hőmérséklet és a nyomás nagymértékben befolyásolja, hogy milyen reakcióutak valósulnak meg [3]. Az oldószernek is jelentős szerepe van.

Különösen igaz ez akkor, ha magát a reaktánst, a CO₂-t alkalmazzák oldószerül. Noyori és mts-i jelentős óránkénti ciklusszámot, TOF = 4000 h⁻¹ (TOF = "Turnover Frequency" = óránkénti katalitikus ciklusszám) közöltek CO₂ és H₂ elegyében, aminok jelenlétében katalizátorként [RuCl₂{P(CH₃)₃}₄]-t alkalmazva [4]. A reakciók termékeként dimetil-amin használatakor dimetil-formiát [5], alkohol jelenlétében hangyasav-észter [6] is képződik. Rámutattak arra is, hogy bizonyos poláros oldószerek, mint pl. víz vagy dimetil-szulfoxid (DMSO) nagymértékben növelik a katalitikus aktivitást [7].

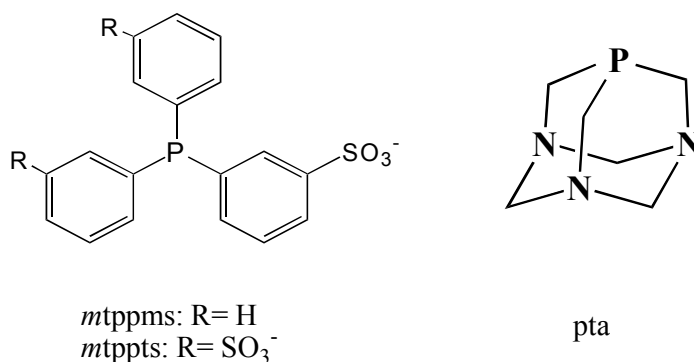
Nyomnyi mennyiségű víz szerepére figyeltek fel abban a reakcióban is [8], amelyben a CO₂-t tetrahydro-furánban (THF) hidrogénezték [Rh(nbd){P(CH₃)₂(C₆H₅)₃}₃]⁺ (nbd = norbornadién) jelenlétében.

Vizet már jelentősebb mértékben tartalmazó, (20/80) víz-etanol oldatban NEt₃ bázis és RuCl₃ katalizátor jelenlétében 60°C-on, 60 bar nyomáson a CO₂: H₂ (1:1) arányú elegyével is állítottak elő hangyasavat [9]. Ilyen körülmények között már maga a RuCl₃ is katalizálta a hangyasav keletkezését, de trifenil-foszfint adva a rendszerhez a reakció hatékonysága növekedett (TOF = 17 h⁻¹ helyett 40 h⁻¹-t mértek). A reakcióelegyből izolálták a katalitikusan aktív intermediereként feltételezett [RuH₂(CO)(PPh₃)₃] komplexet. Mindezek alapján megállapítható, hogy sok esetben a víz előnyös szerepet tölt be a CO₂ hidrogénezési folyamatában.

Érdekes, hogy bár vízoldható átmenetifém-komplexeket már 1975-ben kipróbáltak a CO₂ hidrogénezésében [10], vizes közegben végzett részletesebb vizsgálatokról csak 1989-ben számoltak be. Adalékanyag hozzáadása nélkül, K[Ru^{III}Cl(EDTA-H)] jelenlétében reagáltatták a CO₂-t (*p* = 3 bar) és H₂-t (*p* = 17 bar), és *T* = 40 °C-on 375 h⁻¹ óránkénti katalitikus ciklusszámot határoztak meg. A reakcióban elsődlegesen

hangyasav és formaldehid képződik, de az utóbbi bomlásának révén CO és H₂O is szerepel a termékek között [11].

Leitner és munkatársai [12,13] formamidokat állítottak elő a CO₂ hidrogénezésével vízoldható Rh-komplexek és aminok (vagy aminoalkoholok) jelenlétében. A katalizátort [$\{\text{RhCl}(\text{cod})\}_2$] vagy [$\{\text{RhH}(\text{cod})\}_4$] és triszulfonált-trifenil-foszfín (*mtppts*) (P:Rh = 2,6) reakcióiban „in situ” alakították ki. A kezdeti TOF = 7260 h⁻¹ nagyobb volt minden addig megállapított értéknél (20-20 bar CO₂ ill. H₂; T = 81°C). A reakció aktiválási energiáját $E_a = 25 \text{ kJ mol}^{-1}$ -nak találták. Érdekes, hogy hasonló körülmények között az analóg Ru-*mtppts* komplexek katalitikus aktivitása számottevően kisebb (TOF = 6 h⁻¹). A feltételezések szerint a katalitikus ciklusban kulcsfontosságú a [$\text{RhH}(\text{mtppts})_3(\text{oldószer})$] komplex.



2.1.1.b. ábra: A vízoldható *mtppps*, *mtppts* és *pta* ligandumok

Joó és mts-i [14-19] megfigyelték, hogy vizes oldatban a HCO₃⁻ katalitikus hidrogénezése gyorsabb, mint a szén-dioxidé. Összehasonlításképpen: a [$\text{RhCl}(\text{mtppps})_3$] vizes oldatában TOF = 0.11 h⁻¹ határoztak meg 20 bar CO₂ és 60 bar H₂ nyomás alkalmazásakor. A kísérletet 1 M NaHCO₃ oldatban végezve TOF = 262 h⁻¹-t mértek. Hasonló megfigyeléseket tettek

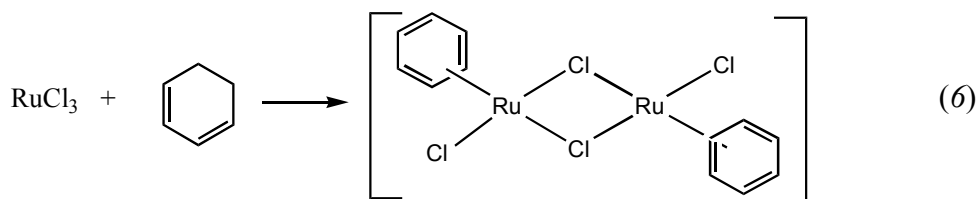
[{RuCl₂(mtppps)₂}₂], [RhCl(pta)₃] és [RuCl₂(pta)₄] katalizátorokkal is. ¹H- és ³¹P-NMR mérésekkel kimutatták, hogy vizes oldatban, nagyobb H₂ nyomáson (< 100 bar) a [RuCl₂(pta)₄] komplex kis része (< 5%) különböző hidrido- ruténium komplexekké alakul át: [RuHX(pta)₄]-t (pH = 2; X = Cl⁻ vagy H₂O), [RuH₂(pta)₄]-t (pH = 12) és foszfin feleslegben [RuH(pta)₅]⁺-t azonosították [19].

Ugyanezen vízdoldható katalizátorok alkalmasak a CaCO₃ vizes szuszpenziójának hidrogénezésére CO₂ nyomás alatt [20].

Doktori munkám során pta-t ill. szulfonált trifenil-foszfit tartalmazó vízdoldható félszendvics Ru-komplexek katalitikus hatását vizsgáltam a HCO₃⁻ hidrogénezésében.

2.1.2. Vízdoldható félszendvics Ru-komplexek alkalmazása hidrogénezési és H-átviteli reakciókban

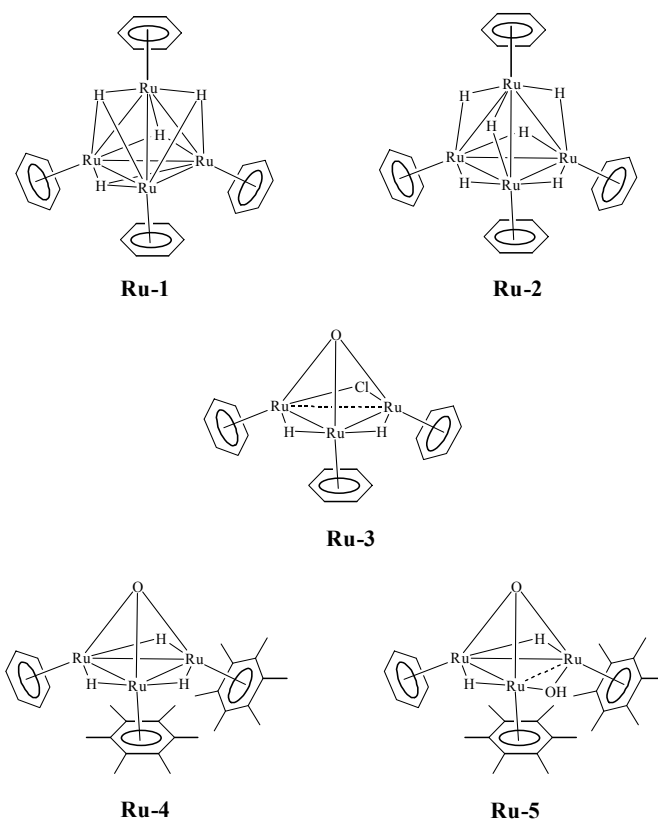
Az aromás csoportot tartalmazó félszendvics Ru-komplexek prekursorai viszonylag könnyen előállíthatók a ciklohexadiének RuCl₃ hatására bekövetkező diszproporciójával [21,22]:



Ciklohexadién helyett α -terpinént alkalmazva [$\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\}_2$] nyerhető. Ezt a vegyületet nemcsak a *p*-cimolt ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}$) tartalmazó félszendvics komplexek előállítására, de arra is használják, hogy az aromás vegyület kicserélésével a (6) egyenletben feltüntetett módon nem képződő prekursorokhoz jussanak: pl. hexametilén-benzollal reagáltatva [$\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\}_2$] nyerhető [23].

1993-ban Süss-Fink arról számolt be, hogy a (6) egyenletben feltüntetett termék vízben való oldásakor a klorid-ionok alkotta híd felbomlik, és a vegyület lépcsőzetes akválódása révén [$\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{H}_2\text{O})_3$] $^{2+}$ képződik. Az oldatot alacsony H_2 nyomáson ($p = 1,5$ bar) hidrogénezve tetranukleáris klaszter [$\text{Ru}_4\text{H}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4$] $^{2+}$ (Ru-1) alakul ki, míg magasabb nyomáson ($p = 60$ bar) hexahidrido-klasztter [$\text{Ru}_4\text{H}_6(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4$] $^{2+}$ (Ru-2) keletkezik [24].

Ha a hidrogénezést ClO_4^- -anion jelenlétében végezték, akkor egy trinukleáris kation, a [$\text{Ru}_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_3(\mu_2\text{-Cl})(\mu_2\text{-H})_2(\mu_3\text{-O})$] $^+$ (Ru-3) képződött. Amennyiben a [$\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{H}_2\text{O})_3$] $^{2+}$ oldatához a [$\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2$] hidrogénezésével előállítható [$\text{Ru}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2(\mu_2\text{-H})_3$] $^+$ -t adták, kétféle aromás csoportot tartalmazó trinukleáris klasztert, [$\text{Ru}_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})$] $^+$ (Ru-4) nyertek [25] (2.1.2. ábra).



2.1.2. ábra: A $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ vizes oldatában hidrogén hatására keletkező klaszterek

Mindezek a klaszterek katalizálják az aromás vegyületek pl. benzol hidrogénezését víz-benzol kétfázisú reakciókban. Legaktívabbként a (Ru-4) komplexet jelölték meg [26,27], de később kiderült, hogy ez a folyamat nem homogén katalitikus módon játszódik le: a katalízis körülményei között a klaszter önmagánál aktívabb kolloidális méretű fémmé redukálódik [28]. A Ru-1 klasztert tiofének kénmentesítésére is alkalmazták vizes-szerves kétfázisú reakciókban, melynek eredményeként $[\text{Ru}_4\text{H}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{S}_2]^{2+}$ -t kaptak [29].

A $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ -t 2,2'-bipiridinnel (bpy) reagáltatva $[\text{Ru}(\text{bpy})(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ állítható elő [30], mely katalizálja a ketonok vizes-szerves kétfázisú redukcióját. A reakció sebessége függ a vizes oldat pH-jától, és maximumot mutat pH = 4 értéknél. Vizsgálták a katalizátor és a hidrogénforrásként használt HCOONa reakciójának pH-függését is: a $[\text{Ru}(\text{HCOO})(\text{bpy})(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)]^+$ koncentrációja ugyanezen a pH-n, míg a $[\text{RuH}(\text{bpy})(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)]^+$ kationé pH~8 oldatokban mutat maximumot. Meghatározták mind a kiindulási, mind az említett köztitermékek röntgenszerkezetét. A $[\text{RuH}(\text{bpy})(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)]^+$ katalizálja a sztírol vizes-szerves kétfázisú polimerizációját [31] is, és köztitermékként szerepel a CO₂ $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)]^{2+}$ által katalizált vizes közegű hidrogénezésében [32].

Előállították az 1,10-fenantrolinnal (phen) képzett $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)(\text{phen})]\text{Cl}$ valamint a $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})](\text{BF}_4)_2$ komplexeket is, és szerkezetüket röntgendiffrakciós vizsgálatokkal igazolták. A $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]^{2+}$ (valamint C₆Me₆ helyett benzolt ill. *p*-cimolt tartalmazó változatai) katalizálják az acetofenon formiátról való H-átviteli redukcióját [33].

Az etiléndiaminnal (en) képzett $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{en})]^+$ és $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{en})]^+$ kationokat már 1977-ben előállították [34], de igazából az N-tozilált difenil-etiléndiaminokkal szubsztituált változatok váltak fontossá. Noyori és mts-i ui. bebizonyították, hogy ezek hatékonyan katalizálják a ketonok enantioszelektív redukcióját (H-forrás: *i*-propanol ill. HCOOH-NEt₃) [35a,b]. A katalizátor ismételt felhasználóságának érdekében kétfázisú megoldásokat kerestek, és az eredeti Noyori-féle ligandumot poláris csoportok bevitelével vízdoldhatóvá tették [36,37]. A $[\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-$

$C_{10}H_{14}}\}_{2}]$ és prolinamid „in situ” reakciójában ugyancsak vízoldható katalizátort nyertek, mely katalizálta a ketonok redukcióját (H-forrás: $HCOOH-NEt_3$) [38,39].

Az optikailag tiszta formában nehézkesen előállítható diaminek helyett kézenfekvő volna a természetben előforduló aminosavakat (aa) használni. Bár a $[RuCl(aa)(\eta^6-C_{10}H_{14})]$ típusú komplexek alkalmasak a ketonok redukciójára, a reakciók enantioszelektivitása elmarad a Noyori-féle katalizátorral kapott értékektől [40-42].

Az aminosavat tartalmazó komplexek vízben jól oldódnak, és katalizálják az aldehidek Na-formiátról való H-átviteli redukcióját is vizes-szerves kétfázisú rendszerekben [40]. Ketonok is redukálhatók hasonló körülmények között, ha a katalizátor aminosav helyett prolinamidot tartalmaz [43].

Ugyancsak aldehidek és ketonok vizes-szerves kétfázisú hidrogénezését valósították meg N-heterociklusos karbént tartalmazó $[RuCl_2(bmim)(\eta^6-C_{10}H_{14})]$ katalizátorral (bmim = 1-butil-3-metilimidazólium-2-ilidén) ill. annak foszfínnal szubsztituált $[RuCl(bmim)(\eta^6-C_{10}H_{14})(pta)]$ változatával [44].

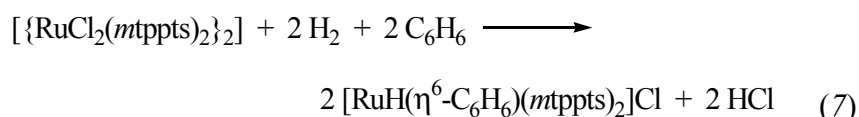
A foszfínnal szubsztituált félszendvics komplexek száma meglehetősen nagy. Legtöbbjüket az aromás-, a ciklopentadienil- (Cp) vagy a pentametil-ciklopentadienil- (Cp*) csoportot tartalmazó Ru-dimer és a megfelelő foszfin reakciójában állítják elő.

Ezek a komplexek számos reakciót katalizálnak, így pl. a $[RuCl_2(\eta^6-C_6H_6)(PPh_3)]$ -t i-propanol-víz elegyben alkalmazták a terminális alkinek anti-Markovnyikov típusú katalitikus hidratálásában. A reakciót úgy is

vizsgálták, hogy $[\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}_2]$ -t és Ru-ra nézve feleslegben adott *mtppts*-t használtak katalizátorként [45,46].

Az 1998-ban megjelent közleményben a katalizátor szilárd formában való elkülönítéséről nincsen szó [45]. A legelső, *mtppts*-t tartalmazó félszendvics Ru-komplexet -az előbbtől eltérő reakcióban- egy évvel korábban állították elő [47].

A fahéjaldehid $[\{\text{RuCl}_2(\textit{mtppts})_2\}_2]$ által katalizált hidrogénezését vizsgálták benzol-víz kétfázisú rendszerben. A komplex és a szerves oldószer reakciójában $[\text{RuH}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\textit{mtppts})_2]\text{Cl}$ képződött, melyet a vizes fázis bepárlásával nyertek:



Nem sokkal később, 1998-ban a $[\text{RuCl}(\text{CO})_2(\text{Cp}^*)]$ és vízdoldható foszfinok ($L = \textit{mtppts}$, *trisz*-hidroximetil-foszfin, *trisz*-hidroxipropil-foszfin) reakcióiban $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{Cp}^*)L]$ komplexeket állítottak elő, melyek katalizálták a szorbinsav kétfázisú hidrogénezését [48].

2001-ben két olyan tanulmány jelent meg, amelyek az általam akkor már vizsgált vegyületek előállításáról szóltak [46,49]. P. Dyson és munkacsoportja szintetizálta a $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\textit{pta})]$ -t, és annak rákellenes hatását tanulmányozta [49]. Később számos, cimoltól eltérő aromás csoportot vagy másféle halogenidiont tartalmazó változatot is leírtak, és jellemezték azok antibakteriális és víruselleni hatását [50]. Ugyanezen komplexeket úgy is módosították, hogy *pta* helyett annak N-metilezett származékát alkalmazták a reakciókban [51].

A $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ mellett a $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})_2]\text{Cl}$ képződéséről is beszámoltak. Mindkét vegyületet valamint a $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{mtppts})]$ -t is katalizátorként alkalmazták a benzol kétfázisú hidrogénezésében. A reakció körülményei között a pta-t tartalmazó komplexekből foszfin nélküli hárommagvú klaszterek jöttek létre, míg a mtppts tartalmú katalizátor kolloidális állapotú fémmé redukálódott [52].

A $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{mtppts})]$ előállítását elsőként 2001-ben közölték, és azt terminális alkinek i-propanol-víz elegyben történő, anti-Markovnyikov típusú hidratálásában alkalmazták katalizátorként [46].

Nemcsak aromás, de alifás vízdoldható foszfinnal képzett komplexek is katalizálják az alkinek hidratálását. A $[\text{RuCl}_2(\text{arén})\{\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_3\}]$ (arén = C_6H_6 , $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$) komplexek hatásosak az allilalkoholok víz-heptán kétfázisú redox izomerizálásában is. A megfelelő telített ketonok képződése TOF ~ 600 h^{-1} óránkénti katalitikus ciklusszámmal jellemezhető $T = 75 \text{ °C}$ -on [53].

Az alkinek hidratálására ciklopentadienilt tartalmazó vízdoldható félszendvics vegyület, a $[\text{RuCl}(\text{Cp})(\text{dppbts})]$ ($\text{dppbts} = o\text{-C}_6\text{H}_4\{\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_2\}_2$) is alkalmasnak bizonyult [46].

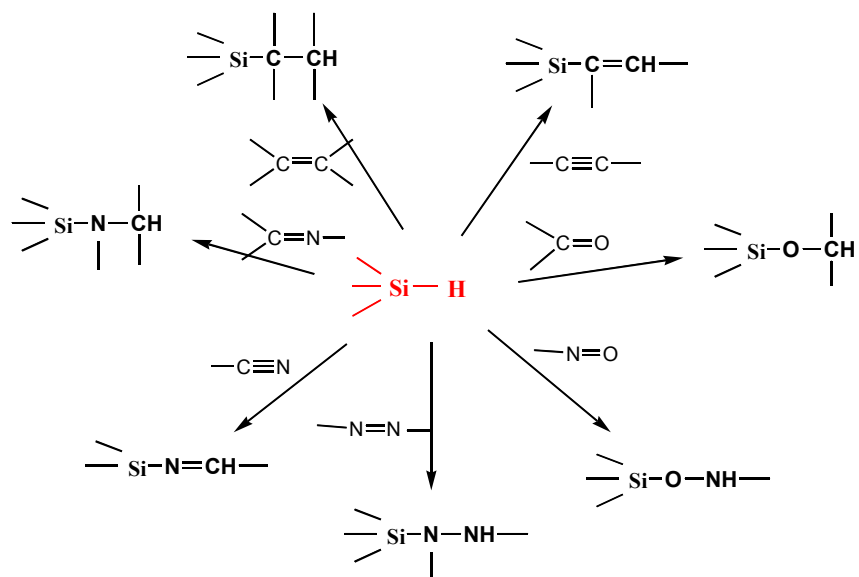
A mtpms-t tartalmazó $[\text{RuCl}(\text{Cp})(\text{mtpms})_2]$ -ről kimutatták, hogy katalizálja az 1-hexén kétfázisú hidrogénezését [54].

Ugyancsak C=C kötés redukálásában találták aktívnek a $[\text{RuCl}(\text{Cp})(\text{pta})_2]$ valamint $[\text{RuCl}(\text{Cp}^*)(\text{pta})_2]$ komplexeket is: az α, β telítetlen ketonok kétfázisú hidrogénezésében kizárólag telített ketonok képződtek. Feltételezték, hogy a reakció katalitikusan aktív részecskéi a $[\text{RuH}(\text{Cp}^*)(\text{pta})_2]$ ill. $[\text{Ru}(\text{H})_2(\text{Cp}^*)(\text{pta})_2]\text{Cl}$ komplexek, melyeket a $[\text{RuCl}(\text{Cp}^*)(\text{pta})_2]$ hidrogénnel való reakciójában mutattak ki [55].

A $[\text{RuCl}(\text{Cp})(\text{pta})_2]$ metanolos oldatát KOH-dal reagáltatva ugyancsak $[\text{RuH}(\text{Cp})(\text{pta})_2]$ különíthető el [56]. Savas oldatokban a komplex $[\text{Ru}(\text{H})_2(\text{Cp})(\text{pta})_2]^+$ ill. $[\text{RuH}(\text{Cp})(\text{pta})(\text{ptaH})]^+$ vegyületekké alakul. A benzilidén-aceton hidrogéneződésének sebessége pH-függő: a reakció gyorsul a $[\text{RuH}(\text{Cp})(\text{pta})(\text{ptaH})]^+$ koncentrációjának növekedésével [57].

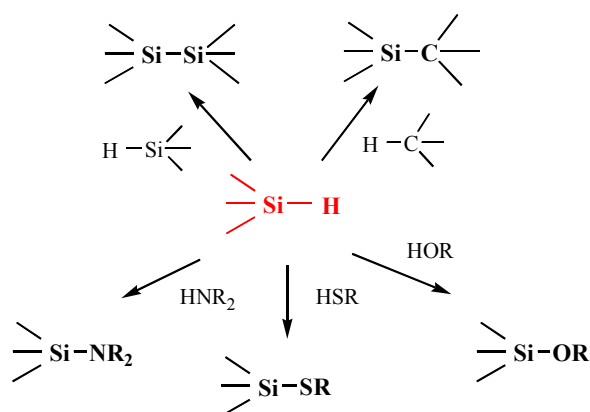
2.2. Hidroszililezés

Az 1947-ben felfedezett hidroszililezési reakció a szerves szintézisekben felhasználható szilíciumvegyületek és szerves szilán-származékok előállításának alapvető laboratóriumi és ipari eljárása [58], melynek során szerves és szervetlen hidroszilánok addicionálódnak többszörös, főként szén-szén, szén-oxigén, szén-nitrogén kötésre (2.2.a. ábra).



2.2.a. ábra: Szilánok addíciós reakciói

A folyamatot számos platinafém komplexe katalizálja, melyek közül a legismertebbet, a $[\text{PtCl}_6\text{H}_2]$ -t 1957 óta alkalmazzák [59]. Fontos megemlékezni arról is, hogy a hidroszilánok H-forrásul is szolgálhatnak: segítségével ketonok [64-66] és iminek [67] egyaránt redukálhatók. Gyakorlati szempontból fontos, hogy prokirális vegyületekből (pl. acetofenonból) hidroszilánnal való reakcióban optikailag aktív származékok nyerhetők királis ligandumot tartalmazó Ru- ill. Rh-katalizátorokkal. A fémkomplexek nemcsak a 2.2.a. ábrán látott reakciókat, de a hidroszilánok dihidrogén eliminációval bekövetkező homo- és hetero-kapcsolódását is elősegíthetik (2.2.b. ábra)[60-63]:



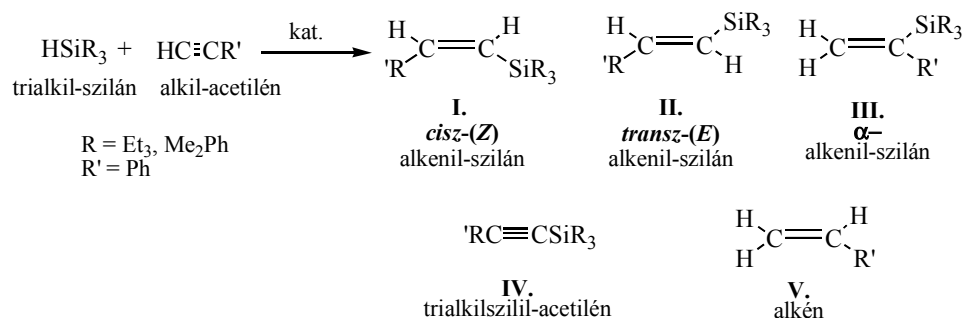
2.2.b. ábra: Dihidrogén eliminációval képződő Si-vegyületek

Ezeknek a reakcióknak nagy jelentőségük van a különböző funkciós csoportot tartalmazó szilícium vegyületek kialakításában. Tekintve, hogy munkám a fenilacetilén Ru-komplexek által katalizált hidroszililezésére korlátozódott, így az irodalmi összefoglalóban is főként e kérdéskört tárgyalom.

2.2.1. Terminális alkinek hidroszililezési reakciói

2.2.1.1. Reakciók szerves oldószerekben

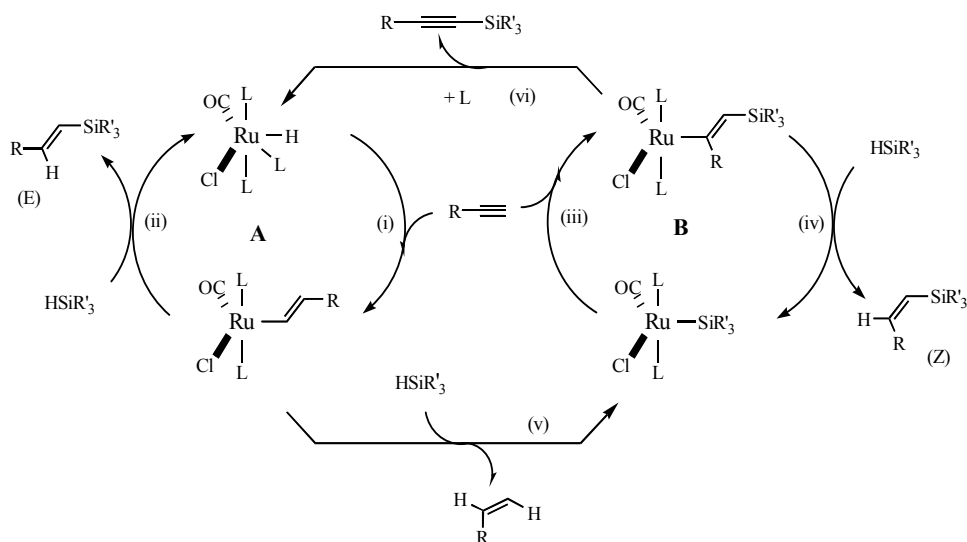
A terminális alkinek átmenetifémek által katalizált hidroszililezése az egyik legegyszerűbb és hatékony módja a szintetikus szempontból fontos alkenilszilánok előállításának. A trialkil-szilán és alkin reakciójában a megfelelő katalizátor jelenlétében többféle termék képződhet: geminális(α) alkenil-szilán, *cisz*(*Z*)-, *transz*(*E*)-alkenil-szilán, alkén vagy a 3-as kötés megmaradásával egy trialkilszilil-acetilén típusú vegyület (2.2.1.1.a. ábra).



2.2.1.1.a.ábra: Alkinek hidroszililezésének lehetséges termékei

A hidroszililezés mechanizmusára többféle javaslatot tettek. Ezek közül az egyik legelfogadottabbat 1965-ben közölte Chalk és Harrod az alkének $[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ ill. $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ által katalizált hidroszililezésére vonatkozóan [60]. Ebben kulcs lépésként az alkén (vagy alkin) fém-hidrogén kötésbe történő beékelődését jelölték meg. Később javasoltak egy másik katalitikus folyamatot is (módosított Chalk-Harrod mechanizmus), melyben az alkén (vagy alkin) a fém-szilícium kötésbe ékelődik, ezt követi a β -szililalkil (vagy β -szililalkenil) redukzív eliminációja, mely a hidroszililezett termékekhez vezet.

A Chalk-Harrod (A) és módosított Chalk-Harrod (B) mechanizmushoz rendelhető katalitikus ciklusok két ponton keresztül kapcsolódnak egymáshoz (2.2.1.1.b. ábra).



2.2.1.1.b. ábra: A hidroszililezés mechanizmusa

Az A ciklust a monohidridkomplex által kiváltott hidrogénezéssel rokon folyamatnak tekintik, ugyanis az aktív katalitikus forma $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{L})_3]$ a szilán oxidatív addíciója által monohidridkompleksszé alakul (ii). Ezzel létesít koordinációs kötést az (i) folyamatban az alkin [68], melynek eredményeként létrejön az alkenilcsoportot tartalmazó $[\text{RuCl}(\text{CO})\{\text{CH}=\text{CH}(\text{R})\}(\text{L})_2]$ komplex. Az A ciklusban az alkenil-szilánok *E*-izomerje képződik.

Ha a $[\text{RuCl}(\text{CO})\{\text{CH}=\text{CH}(\text{R})\}(\text{L})_2]$ komplex szilánnal való reakciója olefin kihaladásával jár együtt, akkor a (v) folyamatban szila-metallálás következik be. A Ru-Si tartalmú komplex és az alkin reakciója a B

ciklusban *Z*-alkenil-szilán keletkezik. A két izomer aránya a (ii) és a (v) folyamatok sebességviszonyainak függvénye.

H. Katayama és munkatársai [69] az 1-trimetil-1-butén-3-in hidroszililezését vizsgálták $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ jelenlétében. Kinetikai vizsgálatokkal igazolták, hogy a HSiMe_2Ph -nal végzett kísérletekben az (ii) út sebessége nagyobb, mint a (v)-é, és a reakció szelektíven *E*-alkenil-szilánhoz vezet.

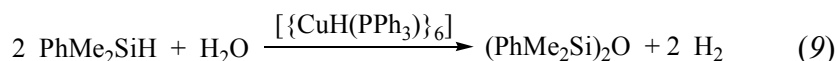
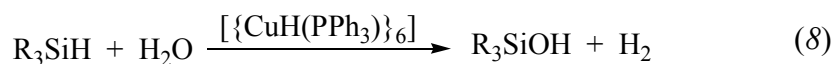
Előállították a B ciklus kulcsfontosságú intermedierjét, a $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{SiMe}_2\text{Ph})]$ komplexet is. Ezt alkalmazva katalizátorként a fenilacetilén HSiMe_2Ph -nal történő hidroszililezésében, 84 %-os tisztasággal a *Z*-termékhez jutottak. A szelektivitást tovább fokozták azáltal, hogy a hidroszilánt a fenilacetilénre nézve nagyobb feleslegben használták.

A konverzió és a szilán szubsztituenseinek térkitöltése között is összefüggést találtak: a HSiMe_2Ph 17-szer aktívabb, mint a HSiMePh_2 (a csak fenil-csoportot tartalmazó HSiPh_3 esetén mérték a legkisebb konverziót). Hatással volt a komplexben jelenlevő foszfin minősége is: az aromás foszfit alifásra (P^iPr_3) cserélve igen jelentősen csökkent a konverzió és a sztereoselektivitás.

A szelektivitás függ a szubsztrátumként használt alkin összetételétől is. $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ és különböző mértékben szubsztituált alkinok reakcióiban $[\text{RuCl}(\text{CO})\{\text{C}(\text{R}^1)=\text{CH}(\text{R}^2)\}(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{Ph}$; $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = t\text{-Bu}$; $\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{Ph}$; $\text{R}^1 = \text{CH}=\text{CH}(\text{SiMe}_3)$, $\text{R}^2 = \text{SiMe}_2\text{Ph}$) alkenil-ruténium komplexeket állítottak elő, és reagáltatták azokat HSiMe_2Ph -val [70][71]. Megállapították, hogy az 2.2.1.1.b. ábrán bemutatott A és B ciklusban képződő termékek arányát az R^1 és R^2 térkitöltése is befolyásolja: főként az A ciklusban képződő termékekhez jutottak $\text{R}^1 = \text{H}$ esetben.

2.2.1.2. Reakciók víz jelenlétében

A hidroszililezési reakciókat általában oldószer nélkül vagy vízmentes szerves oldószerekben végzik. A víz jelenléte nemcsak nedvességre érzékeny katalizátor esetén lehet káros, de akkor is, ha az alkalmazott komplex a szilán hidrolízisét segíti elő. Pl. a $[\{\text{CuH}(\text{PPh}_3)\}_6]$ katalizálja a trialkil-szilánok hidrolízisét [72]:



A víz jelenléte kedvező is lehet: különböző alkinek trifenil-szilánnal való reakcióit vizsgálva azt tapasztalták, hogy a $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ által katalizált folyamat gyorsabb víz jelenlétében, mint nélküle [73].

Fenilacetilén és trietil-szilán vizes közegű reakciói ugyancsak jó hatásfokkal, sztereoszelektíven játszódnak le $[\text{PtCl}_6\text{H}_2]$ és néhány Rh-komplex ($\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{PPh}_3)](\text{PF}_6)$, $[\text{Rh}(\text{cod})_2](\text{BF}_4)$, $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$) jelenlétében. Sem a $[\{\text{RuCl}_2(\text{Cp})\}_2]$, sem a -szerves oldószerben hatékony- $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ nem katalizálta a folyamatot [74].

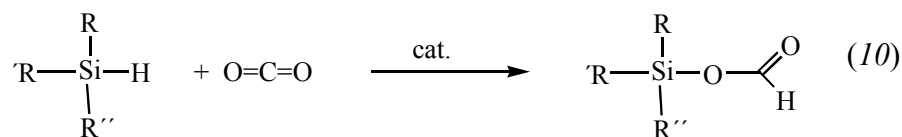
A vizsgált komplexek többsége nem oldódik vízben, de néhányuknak ismert a vízoldható változata is: pl. a $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ -ből víz-toluol rendszerben végzett ligandum kicserélődési reakcióban előállították a $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{mtpms})_3]$ -t [75]. Ezt a komplexet, valamint a belőle képződő

dihidridet ($[\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{mtpms})_3]$) [76] az olefinek hidrogénezésében használták katalizátorként.

Vízben oldódó Rh-komplexszel *E*-szelektív hidroszililezést valósítottak meg. Kimutatták, hogy az önmagában nem vízoldékony $[\text{Rh}(\text{nbd})_2](\text{BF}_4)$, Na-dodecil-szulfáttal olyan homogén vizes oldatot ad, mely foszfinok jelenlétében elősegíti az alkinek trietil-szilánnal való reakcióját [77]. Az alkalmazott foszfinok közül a bisz-(difenil-foszfino)-propán bizonyult a leghatásosabbnak s minden esetben az *E*-alkenil-szilán volt a főtermék. A vizes oldathoz kloridot adva a szelektivitás kis mértékben romlik, míg jodid hatására a *Z*-alkenil-szilán kerül túlsúlyba.

2.2.2. Szén-dioxid (CO_2) hidroszililezése

1981-ben két csoport is beszámolt arról, hogy a szén-dioxid hidroszililezésével formiloxi-szilánokat állított elő:



Koinuma benzolban oldott $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ -t [78], míg Süss-Fink CH_2Cl_2 -ben oldott $[\text{Ru}_3\text{H}(\text{CO})_{11}]^-$ anionos klasztert használt katalizátorként [79]. Vizsgálták a folyamatot szuperkritikus CO_2 -ban is, ahol a szubsztrátum maga volt egyben az oldószer is; a reakciót a $[\text{RuH}_2\{\text{P}(\text{CH}_3)_3\}_4]$ katalizálta [80].

Jansen és Pitter acetonitrilben, RuCl_3 jelenlétében vizsgálta a folyamatot [81,82]. Kimutatták, hogy a reakció körülményei között a RuCl_3 -ból $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{MeCN})_5]^+[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_4(\text{MeCN})_2]^-$ képződik, melyet szilárd formában is elkülönítettek, és szerkezetét röntgenvizsgálatokkal igazolták.

E vegyület katalitikus aktivitását többféle oldószerben megvizsgálva a nitrileket találták a legalkalmasabbaknak. A reakcióelegyhez foszfinokat (P^iPr_3 , PPh_3 , PCy_3) is adalékolta, melyek növelték a reakció hozamát. A hatás különösen P^iPr_3 esetén volt számottevő: már a Ru-hoz viszonyítva sztöchiometrikusnál kisebb mennyisége is ($\text{P}^i\text{Pr}_3:\text{Ru} = 1:3$) mintegy megnégyszerezte az aktivitást.

Nemcsak a RuCl_3 , de a $[\{\text{RuCl}_2(\text{cod})\}_n]$ is átalakul acetonitrilben való forraláskor [83]: $[\text{RuCl}_2(\text{cod})(\text{NCMe})_2]$ képződik (a bromo-analóg is ismert). A halogenidmentes $[\text{Ru}(\text{cod})(\text{NCMe})_4]^{2+}$ komplex előállítását két lépcsőben valósították meg. Először a $[\text{RuCl}_2(\text{cod})(\text{NCMe})_2]$ komplexet ekvimoláris mennyiségű NH_4PF_6 -tal forralták 15 percig, majd a képződött $[\text{RuCl}(\text{cod})(\text{NCMe})_3](\text{PF}_6)$ -ből szobahőmérsékleten, ekvimoláris mennyiségű AgPF_6 -tal távolították el a kloridot.

Olyan utalást nem találtam az irodalomban, hogy az így kialakított $[\text{Ru}(\text{cod})(\text{NCMe})_4]^{2+}$ komplexben a cod ligandumot foszfinnal helyettesítették volna.

3. Kísérleti anyagok és módszerek

3.1. Felhasznált anyagok, vegyszerek

A reakciók során használt oldószerek egy részét a Spektrum 3D, más részét a Merck Kft-től vásároltuk (ez utóbbiakat desztillált formában alkalmaztam). Az α -terpinén (85%) a P^iPr_3 , a HPz, az $AgBF_4$, a $HSiEt_3$, $HSiMe_2Ph$ valamint a fenilacetilén a Sigma Aldrich, az 1,5-ciklooktadién a Fluka, a $P(CH_2CH_2CH_2OH)_3$ pedig a Stream Chemicals terméke volt.

Az izotóppal jelzett vegyszerek ($Na_2^{13}CO_3$, $NaH^{13}CO_3$, $CDCl_3$, D_2O , CD_2Cl_2 , Aceton- d_6 , C_6D_6) a Cambridge Izotóp Laboratóriumból származtak.

A hidrogén gáz (99,5%), valamint az inert gázok (argon, nitrogén) (99,99%) a Linde cég termékei voltak, felhasználásuk közvetlenül a palackból történt.

A vizes közegű reakciókhoz desztillált vizet ill. esetenként 0,1 M-os Na_2HPO_4/NaH_2PO_4 foszfát puffert használtam.

A komplexek előállításához szükséges $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ -t a Johnson-Matthey bocsátotta rendelkezésünkre.

A $[\{ RuCl_2(\eta^6-C_6H_6) \}_2]$ [22], $[\{ RuCl_2(\eta^6-C_{10}H_{14}) \}_2]$ [21,22], $[RuCl_2(\eta^6-C_{10}H_{14})(pta)]$ [84], $[RuHCl(CO)(PPh_3)]$ [87], $[Ru(CO)(NCMe)_2(PPh_3)](BF_4)$ [88], $[\{ RuCl(cod) \}_n]$ [83] komplexeket az irodalomban ismert eljárások szerint állítottam elő. A vízdoldható foszfinokat: pta [85], *mtpms* [86], *mtpms-gua* (difetil-(3-szulfofenil)-foszfin guanidínium sója) [90] ugyancsak irodalmi leírások alapján állították elő a Fizikai Kémia Tanszék munkatársai.

3.2. A Ru-komplexek előállítása

A komplexek mindegyikét Schlenk technikát alkalmazva, inert atmoszférában (Ar, N₂) preparáltam, és tisztítottam. Esetenként az előállítást alacsony hőmérsékleten kellett végezni, melyhez *i*-propanol és szénsavhó keverékét alkalmaztam hűtőfolyadékként.

3.2.1. [RuCl₂(arén)(L)] összetételű vegyületek előállítása

3.2.1.1. [RuCl₂(η⁶-C₁₀H₁₄)(pta)]

200 mg (0,33 mmol) [RuCl₂(η⁶-C₁₀H₁₄)₂]-t 10 ml, míg 100 mg (0,66 mmol) pta-t 5 ml metanolban oldottam. A világos narancssárga színű Ru-oldat a foszfin hozzáadására vörösre változott, és rövidesen kis mennyiségű csapadék képződött.

Az egy napig reflux hőmérsékleten ($T = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$) kevert reakcióelegyet szobahőmérsékletre való hűtés után inerten szűrtem. Vörös színű mikrokristályos terméket úgy nyertem, hogy a szűrletből az oldószert vákuummal eltávolítottam. (Kitermelés: 67%)

A komplex ¹H- és ³¹P-NMR spektrumai az irodalmi adatokkal [84] jó egyezést mutattak.

3.2.1.2. [RuCl₂(η⁶-C₆H₆)(pta)]

165 mg (0,33 mmol) [RuCl₂(η⁶-C₆H₆)₂] metanolos oldatához hozzáadtam 103 mg (0,66 mmol) pta metanolos oldatát. Az oldatot 24 órán keresztül refluxáltattam. Már a reakció kezdetekor megjelent a barna színű

termék, melyet 1 nap múlva szűréssel eltávolítottam. A világosbarna szilárd anyagot dietil-éterrel mostam, vákuummal szárítottam. (Kitermelés: 28 %) Egykristályt úgy nyertem, hogy a komplex vizes oldata fölé metanolt rétegeztem.

Molekulaszerkezetét a 4.1.1.a. ábra mutatja, a részletes kristálytani adatait pedig a *Függelék 1.* tartalmazza. A kötéstávolságok és kötésszögek a 4.1.1. táblázatban láthatók.

A $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{pta})]$ spektrális adatai: ^1H NMR (0,5 M KCl, D_2O , 293 K): 4,29 (s, 6H, P- $\text{CH}_2\text{-N}$); 4,58 (s, 6H, N- $\text{CH}_2\text{-N}$); 5,89 (6H, aromás CH) ppm; ^{31}P NMR (0,5 M KCl, D_2O , 293 K): -32,12 (s) ppm; ^{13}C NMR (0,5 M KCl, D_2O , 293 K): 52,26 (d, $J = 18,62$ Hz, P- $\text{CH}_2\text{-N}$); 73,15 (d, $J = 6,66$ Hz, N- $\text{CH}_2\text{-N}$).

3.2.1.3. $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{mtpms-gua})]$ egykristály képzése

A mtpms-gua (47 mg, 1,0 mmol) metanolos (2,5 ml) oldatához adtam a $[\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}_2]$ (25 mg, 0,5 mmol) metanolos (6 ml) oldatát. Az így kapott oldatot 2 órán keresztül szobahőmérsékleten kevertetem, majd 5 ml hexánt rétegeztem fölé.

Molekulaszerkezetét a 4.1.1.b. ábra mutatja, a részletes kristálytani adatait pedig a *Függelék 1.* tartalmazza. A kötéstávolságok és kötésszögek a 4.1.1. táblázatban láthatók.

3.2.1.4. $[RuCl_2(\eta^6-C_{10}H_{14})P(CH_2CH_2CH_2OH)_3]$

A $[RuCl_2(\eta^6-C_{10}H_{14})_2]$ -t (100 mg, 0,163 mmol) 5 ml metanolban szuszpendáltam, és 68 mg (0,326 mmol) trisz-hidroxipropil-foszfín, $[P(CH_2CH_2CH_2OH)_3]$ 5 ml metanollal készített oldatát adtam hozzá, és az elegyet 4 órán keresztül forraltam. A kezdeti narancssárga színű oldat a foszfín hozzáadására sötétvörösre változott, de mindvégig homogén maradt. A szobahőmérsékletűre hűtött oldatból a metanolt vákuummal távolítottam el. A kapott sötétvörös olajos anyaghoz jégbe hűtés és intenzív keverés mellett 5-10 ml dietil-étert adtam, melynek hatására a nyerstermék téglavörös csapadékká kezdett átalakulni. Az éter jelentős részét Pasteur pipettával eltávolítottam, majd a maradékot vákuumban szárítottam. Ezt az éteres kezelést, szárítást addig ismételtam, míg a nyerstermék egésze át nem alakult szilárd anyaggá. (Kitermelés: 65 %)

A $[RuCl_2(\eta^6-C_{10}H_{14})P(CH_2CH_2CH_2OH)_3]$ spektrális adatai: MS (ESI) m/z 479 $[M-Cl]^+$; 1H NMR (0,5 M KCl, D_2O , 293 K): 1,31 (*d*, 6H, $J_{HH} = 6,73$ Hz, $CH(CH_3)_2$); 2,09 (*s*, 3H, CH_3); 2,69 (*szeptet*, 1H, $J_{HH} = 6,73$ Hz, $CH(CH_3)_2$); 5,83 (*q*, 4H C_6H_4); ^{31}P NMR (0,5 M KCl, D_2O , 293 K): 18,53 (*s*) ppm.

3.2.1.5. $[RuCl(\eta^6-C_{10}H_{14})(pta)(mtppts)]Cl$

A $[RuCl_2(\eta^6-C_{10}H_{14})(pta)]$ -t (150 mg, 0,324 mmol) 20 ml metanolban oldottam. A narancssárga oldat színe a *mtppts* (201,5 mg, 0,324 mmol) hozzáadására elhalványult, és 5 órányi reflux után citromsárgává változott, de mindvégig homogén maradt. Az oldatot vattán és Hyflo supercel rétegen

szűrtem, majd a metanolt vákuummal távolítottam el. Sötét citromsárga szilárd anyagot kaptam, melyet 4x5 ml dietil éterrel mostam, majd vákuummal szárítottam. (Kitermelés: 69 %)

A $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})(\text{mtppts})]\text{Cl}$ spektrális adatai: MS (ESI): m/z 996 $[\text{M}]^+$, $[\text{M}]^+ = [\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})(\text{mtppts})]$, 591 $[(\text{mtppts})\text{Na}]^+$, 428 $[\text{M}-(\text{mtppts})]^+$. ^1H NMR (0,5 M KCl, D_2O , 293 K): 1,12 (*d*, 6H, $J_{\text{HH}} = 7,13$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1,4 (*s*, 3H, CH_3); 2,42 (*szeptet*, 1H, $J_{\text{HH}} = 7,13$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3,78 (*d*, 3H, P- $\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}$ -N); 4,15 (*d*, 3H, P- $\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}$ -N); 4,41 (*s*, 6H, N- CH_2 -N); 5,62-6,50 (*multi*, aromás CH); 7,61-8,23 (*multi*, 12H, P($m\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$)₃) ppm; ^{31}P NMR (0,5 M KCl, D_2O , 293 K): -40.03 (*d*, $J_{\text{PP}} = 51,7$ Hz, pta); 31,17 (*d*, $J_{\text{PP}} = 49,9$ Hz, mtppts) ppm;

A komplex kialakulását vizes oldatban a fényelnyelés változása is kíséri, amelyet Hitachi U2000 típusú spektrofotométerrel rögzítettem a következő módon:

2ml 3mM-os $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ oldat spektrumát $\lambda = 350 - 600$ nm hullámhossz tartományban vettem fel, és 0,06 M-os mtppts törzsoldatot adagoltam hozzá 20 μl -es részletekben. Az egyes részletek hozzáadását követően az oldatokat a küvettában jól összeráztam, majd kb. 15 perc múlva ismételtelen felvettem a spektrumukat.

3.2.2. $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtppps})_3]$ és $[\text{RuH}(\text{H}_2\text{O})(\text{CO})(\text{mtppps})_3]^+$ előállítása

3.2.2.1. $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtppps})_3]$

16 ml THF-ban oldottam 251 mg (0,628 mmol) *mtppps*-t, és ehhez 150 mg (0,157 mmól) az irodalmi recept alapján preparált $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ [87] 16 ml kloroformban készült oldatát adtam. A reakcióelegyet 4 órán keresztül 40 °C-on kevertem, de már 2,5 óra elteltével krémszínű szilárd anyag jelent meg az oldatban. A csapadékot a keverés hőmérsékletén inert körülmények között elkülönítettem, és THF/ CHCl_3 1:1 arányú elegyével mostam, majd vákuumban szárítottam (kitermelés 70%).

A $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtppps})_3]$ spektrális adatai: IR (KBr, cm^{-1}) ν_{CO} 1927 ^1H NMR (CD_3OD , 298 K): $-7,89$ (*dt*, $^2J(\text{H},\text{P}_a) = 24,1$ Hz, $^2J(\text{H},\text{P}_b) = 105,0$ Hz) ppm; $^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_3OD , 298 K): 40,5 (*d*) 14,5 (*t*) ppm; $^2J(\text{P},\text{P}) = 14,5$ Hz.

3.2.2.2. $[\text{RuH}(\text{H}_2\text{O})(\text{CO})(\text{mtppps})_3](\text{BF}_4)$

Finoman elporított *mtppps*-t (287 mg, 0,171 mmol) 2 ml THF-ban oldottam, és hozzáadtam a $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{NCMe})_2(\text{PPh}_3)_2](\text{BF}_4)$ [88] (220 mg, 0,161 mmol) 10 ml kloroformban készült oldatához. Majd 100 μl vizet adtam az elegyhez, melyet 48 órán keresztül 40 °C-on kevertem. Ennek során krémszínű csapadék vált ki, melyet kiszűrtem és vákuumban szárítottam (kitermelés 78%).

A $[\text{RuH}(\text{H}_2\text{O})(\text{CO})(\text{mtppms})_3](\text{BF}_4)$ spektrális adatai: IR (KBr, cm^{-1}): ν_{CO} 1954; ^1H NMR (CD_3OD , 298 K): -7,89 (*dt*, $^2J(\text{H},\text{P}_a) = 25,5$ Hz, $^2J(\text{H},\text{P}_b) = 102,3$ Hz) ppm; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_3OD , 298 K): 41,0 (*d*); 22,5 (*t*) ppm; $^2J(\text{P},\text{P}) = 15,0$ Hz; ^{19}F NMR (D_2O , 298 K): -151,38 (*s*, br); -151,33 (*s*, br).

3.2.3. $[\text{RuCl}(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)$ és származékainak előállítása

3.2.3.1 $[\text{RuCl}(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)$

1,00 g (1,785 mmol) $[\{\text{RuCl}_2(\text{cod})\}_n]\text{-t}$ [**83**], 40 ml acetonitrilben szuszpendáltam, és $[\text{HP}^i\text{Pr}_3](\text{BF}_4)\text{-t}$ (884,5 mg, 3,570 mmol) adtam hozzá.

A reakcióelegyet 40 órán keresztül refluxáltam H_2 -atmoszférában. Ekkor a keletkezett sárga színű oldat már csak minimális mennyiségben tartalmazta a barna színű kiindulási anyagot, amelytől Hyflo-supercel rétegen és vattán keresztüli szűréssel szabadultam meg. A szűrletből az oldószer egy részét vákuumban eltávolítottam. A maradékhoz dietil-étert adva nyertem a világos krémszínű csapadékot. A kiszűrt nyersterméket folyékony nitrogénben lehűtöttem, majd étert adva hozzá néhány percig intenzíven kevertem. A triturálás után ismét szűrtem, éterrel mostam, vákuumban szárítottam a terméket. Kitermelés: 65 %. Az acetonitrilben való átkristályosítás után a komplexet szobahőmérsékleten, Ar alatt tároltam. Egykristályt úgy nyertem, hogy a komplex diklór-metános oldata fölé dietil-étert rétegeztem. A röntgendiffrakcióval meghatározott szerkezetét a 4.3.1.a. ábra mutatja, a részletes kristálytani adatait pedig a Függelék 2. tartalmazza. A kötéstávolságok és kötésszögek a 4.3.1. táblázatban láthatók.

A $[\text{RuCl}(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)$ spektrális adatai: IR (KBr, cm^{-1}) $\nu_{\text{B-F}}$ 1060; ^1H NMR (CDCl_3 , 293 K): 1,22 (*dd*, $J_{\text{HP}} = 13,2$ Hz, $J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, 18 H, PCHCH_3); 2,4 (*m*, 3H, PCHCH_3); 2,43 (*s*, 12H, NCCH_3) ppm; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 293 K): 59,8 ppm; ^{13}C NMR (CDCl_3 , 293 K): 4,57 (*s*, NCCH_3); 19,19 (*s*, PCHCH_3); 25,33 (*d*, $J_{\text{CP}} = 22,42$ Hz, PCHCH_3); 125,2 (*s*, NCCH_3).

Elemenanalízis: A $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{N}_4\text{PClRuBF}_4$ összegképletű vegyületre számított értékek (%): C, 37,28; H, 6,07; N, 10,23. Kísérletileg meghatározott értékek (%): C, 36,59; H, 5,29; N, 10,0.

3.2.3.2. $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)$ előállítása

A $[\text{RuCl}(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)$ (500,0 mg, 0,910 mmol) 40 ml acetonnal képzett szuszpenziójához AgBF_4 -t (178,0 mg, 0,910 mmol) adtam.

Két órán keresztül, fénytől elzárt helyen, szobahőmérsékleten kevertem a reakcióelegyet, majd Hyflo supercel rétegen és vattán keresztül szűrtem. Az AgCl -mentes szűrletből az oldószer egy részét vákuumban eltávolítottam. A folyékony nitrogénnel hűtött koncentrátumból dietil-éter hozzáadására világos sárga csapadék vált ki.

Ezt a csapadékot még 4x5 ml dietil-éterrel mostam, vákuummal szárítottam. (Kitermelés: 83 %). A nyersterméket CH_2Cl_2 /éter oldószerkelegben kristályosítottam át. Egykristályt ugyanezen oldószerkeleg segítségével nyertem. A röntgendiffrakcióval meghatározott molekulaszervezetét a 4.3.1.c. ábra mutatja. A részletes kristálytani adatokat a Függelék 2.

tartalmazza, a kötéstávolságok és kötésszögek pedig a 4.3.1. táblázatban láthatók. A komplexet argon alatt tároltam.

A $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)$ spektrális adatai: IR (KBr, cm^{-1}) $\nu_{\text{B-F}}$ 1059; ^1H NMR (CDCl_3 , 293 K): 1,21 (*dd*, $J_{\text{HP}} = 13,5$ Hz, $J_{\text{HH}} = 7,2$ Hz, 18 H, PCHCH_3); 2,29 (*m*, 3H, PCHCH_3); 2,49 (*s*, 12H, NCCH_3); 5,11 (*br*, 2H, H_2O) ppm; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 293 K): 72,20 (*s*) ppm; ^{13}C NMR (CDCl_3 , 293 K): 3,62 (*s*, NCCH_3); 18,81 (*s*, PCHCH_3); 25,34 (*d*, $J_{\text{CP}} = 22,42$, PCHCH_3); 127,05 (*s*, NCCH_3); Elemanalízis: A $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{N}_4\text{OPRuB}_2\text{F}_8$ összetételű vegyületre számított értékek (%): C, 33,08; H, 5,72; N, 8,43. Kísérletileg meghatározott értékek (%): C, 32,54; H, 5,17; N, 9,09.

3.2.3.3. $[\text{Ru}(\text{NCMe})_4\{\text{P}(\text{OMe})_3\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)_2$

5 ml CH_2Cl_2 -ben oldott $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)_2$ (50 mg, 0,081 mmol) komplexhez két lépésben, összesen 11,55 μl (0,081 mmol) $\text{P}(\text{OMe})_3$ -t adtam. Az egyes részletek hozzáadása után a jégbehűtött oldatot egy-egy óráig kevertem, majd az oldószert ugyanezen a hőmérsékleten vákuumban eltávolítottam. A fehér, szilárd anyagot dietil-éterrel trituráltam (5x5ml), és vákuumban szárítottam. Kitermelés: 58 %. A terméket Ar alatt, szobahőmérsékleten tároltam.

A $[\text{Ru}(\text{NCMe})_4\{\text{P}(\text{OMe})_3\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)_2$ spektrális adatai: IR (KBr, cm^{-1}) $\nu_{\text{B-F}}$ 1034 cm^{-1} ; ^1H NMR ($\text{acetone-}d_6$, 293 K): 1,42 (*dd*, $J_{\text{HP}} = 13,04$ Hz, $J_{\text{HH}} = 7,22$ Hz, 18H, PCHCH_3); 2,66 (*t*, $J_{\text{HP}} = 1,065$ Hz, 12H, NCCH_3); 2,67 (*m*, 3H, PCHCH_3); 3,99 (*d*, $J_{\text{HP}} = 10,71$ Hz, $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$) ppm; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR ($\text{Me}_2\text{CO-}d_6$, 293 K): 28,55 (*d*, $J_{\text{PP}} = 455,0$ Hz); 120,53 (*d*, $J_{\text{PP}} = 455,0$ Hz) ppm; ^{13}C NMR ($\text{Me}_2\text{CO-}d_6$, 293 K): 2,995 (*s*, NCCH_3); 18,69 (*s*,

PCHCH₃); 23,53 (*dd*, $J_{CP}=19,86$ Hz, PCHCH₃, $J_{CP}=3,46$ Hz); 53,04 (*d*, $J_{CP} = 6,88$ Hz, P(OCH₃)₃); 129,57 (*s*, NCCH₃) ppm; Elemanalízis: A C₂₀H₄₂N₄O₃P₂RuB₂F₈ összegképletű vegyületre számított értékek (%): C, 33,22; H, 5,85; N, 7,75. Kísérletileg meghatározott értékek (%): C, 33,26; H, 5,41; N, 7,92.

Az előző kísérletet nagyobb mennyiségű foszfínnal elvégezve [Ru(NCMe)₄{P(OMe)₃}₂](BF₄)₂ is képződött. Ez utóbbira jellemző spektrális adatok: ¹H NMR (aceton-*d*₆, 293 K): 2,64 (*t*, $J_{HP} = 1.23$ Hz, NCCH₃); 3,94 (*vt*, $N=11,02$ Hz, P(OCH₃)₃) ppm; ¹H{³¹P} NMR (aceton- *d*₆, 293 K) 2,64 (*s*) 3,95 (*s*) ppm; ¹³C NMR (Me₂CO-*d*₆, 293 K): 2,67 (*s*, NCCH₃) 52,67 (*vt*, $N = 4,74$ Hz) 128,433 (*s*, NCCH₃).

3.2.3.4. [Ru(NCMe)₄(P^{*i*}Pr₃)₂](BF₄)₂ előállítás

A tri-izopropil-foszfínt (15 μl, 0,081 mmol) adtam a [Ru(H₂O)(NCMe)₄(P^{*i*}Pr₃)](BF₄)₂ komplex (25 mg, 0,041 mmol) CD₂Cl₂-ban készült oldatához. A szinte azonnal leváló fehér csapadék mellől az oldószert vákuumban távolítottam el, majd a száraz anyagból dietil-éterrel mostam ki a P^{*i*}Pr₃ maradékát. A fehér, szilárd anyagot újabb adag dietil-éterrel (2x5ml) mostam, majd vákumban szárítottam. A komplexet argon alatt tároltam. (Kitermelés: 63 %)

Egykristályt a fehér, szilárd anyag kloroformos oldatából közvetlenül nyertem. A molekulaszervezetet a 4.3.1.b. ábra mutatja. A részletes kristálytani adatokat a Függelék 2. tartalmazza, a kötéstávolságok és kötésszögek pedig a 4.3.1. táblázatban láthatók.

A $[\text{Ru}(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2](\text{BF}_4)_2$ spektrális adatai: IR (KBr, cm^{-1}) $\nu_{\text{B-F}}$ 1036; ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 300,08 MHz, 293 K): δ 1,39 (*dvt*, $N = 13,5$ Hz, $J_{\text{HH}} = 6,60$ Hz, 18H, *PCHCH*₃); 2,54 (*s*, 12H, *NCCH*₃); 2,56 (*m*, 3H, *PCHCH*₃) ppm; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 , 121,48 MHz, 293 K): δ 27,09 (*s*) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 , 75,47 MHz, 293 K): δ 4,87 (*s*, *NCCH*₃); 19,42 (*s*, *PCHCH*₃); 24,13 (*vt*, $N = 18,87$ Hz, *PCHCH*₃); 130,99 (*s*, *NCCH*₃) ppm. Analízis számított a $\text{C}_{26}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{P}_2\text{RuB}_2\text{F}_8$ összegképletű vegyületre: C, 41,13; H, 7,17; N, 7,38. Kísérletileg meghatározott: C, 41,32; H, 7,00; N, 7,17.

3.2.3.5. $[\text{Ru}(\text{HPz})(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)_2$

5 ml CH_2Cl_2 -ben oldott $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)_2$ (72 mg, 0,117 mmol) komplexhez 10,3 ml (0,152 mmol) pirazolt (HPz) adtam, melynek hatására a halványsárga színű oldat elszíntelenedett. A reakcióelegyet 1 órán keresztül kevertem szobahőmérsékleten, majd az oldószert vákuumban eltávolítottam. A maradék jégbe hűtését követően, dietil-éter hozzáadásával nyertem a terméket. A majdnem fehér szilárd anyagot dietil-éterrel mostam és $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ elegyében átkristályosítottam. Ar alatt szobahőmérsékleten tároltam.

A $[\text{Ru}(\text{HPz})(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)_2$ spektrális adatai: MS (m/z) 493 [M^+-1H]; IR (KBr, cm^{-1}): $\nu_{\text{B-F}}$ 1051 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3 , 293 K): 1,29 (*dd*, $J_{\text{HP}} = 20,14$ Hz, $J_{\text{HH}} = 7,02$, *PCHCH*₃); 2,39 (*m*, *PCHCH*₃); 2,55 (*s*, *NCCH*₃); 6,49 (*s*, *HPz-CH*); 7,89 (*s*, *HPz-NH-CH*); 8,09 (*s*, *HPz-N=CH*); 14,18 (*s*, *HPz-NH*) ppm; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 293 K): 53,78 (*s*) ppm; ^{13}C NMR (CDCl_3 , 293 K): 4,95 (*s*, *NCCH*₃); 19,17 (*s*, *PCHCH*₃); 24,87 (*d*, $J_{\text{CP}} = 22,04$ Hz, *PCHCH*₃); 106,7 (*s*, *HPz-CH*); 127,23 (*s*, *HPz-NH-CH*); 141,87

(*s*, HPz-NH=CH); Elemanalízis: A $C_{20}H_{37}N_6PRuB_2F_8$ összegképletű vegyületre számított értékek (%): C, 36,00; H, 5,59; N, 12,6. Kísérletileg meghatározott értékek (%): C, 35,91; H, 5,31; N, 12,90.

3.2.3.6. $[Ru(MeOH)(NCMe)_4(P^iPr_3)](BF_4)_2$ előállítása

20 ml metanolban oldott $[RuCl(NCMe)_4(P^iPr_3)](BF_4)$ (250,0 mg, 0,456 mmol) komplexhez $AgBF_4$ -t (89,0 mg, 0,456 mmol) adtam.

A reakcióelegyet 2 órán keresztül, szobahőmérsékleten, sötét helyen kevertem, majd Hyflo supercel rétegen és vattán keresztül szűrtem. Az $AgCl$ -mentes szűrletből az oldószer egy részét vákuumban eltávolítottam. A maradékhoz pár csepp metanolt adtam, és az edényt folyékony nitrogénnel hűtöttem. Dietyl-éter hozzáadására világos sárga csapadék vált ki. (Kitermelés: 81 %). A terméket CH_2Cl_2 /éter oldószerkelegben kristályosítottam át, és Ar alatt, szobahőmérsékleten tároltam.

A $[Ru(MeOH)(NCMe)_4(P^iPr_3)](BF_4)_2$ spektrális adatai: 1H NMR (CD_2Cl_2 , 293 K): 1,28 (*dd*, $J_{HP} = 13,8$ Hz, $J_{HH} = 7,2$, PCHCH₃); 2,36 (*m*, PCHCH₃); 2,55 (*s*, NCCH₃); 3,7 (*d*, $J_{HH} = 4,2$ Hz, CH₃OH); 4,93 (*q*, $J_{HH} = 4,2$ Hz, CH₃OH) ppm; $^{31}P\{^1H\}$ NMR (CD_2Cl_2 , 293 K): 70,25 (*s*) ppm; ^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 293 K): 4,03 (*s*, NCCH₃); 18,92 (*s*, PCHCH₃); 25,63 (*d*, $J_{CP} = 22,9$ Hz, PCHCH₃); 127,32 (*s*, NCCH₃); Elemanalízis: A $C_{18}H_{37}N_4PORuB_2F_8$ összegképletű vegyületre számított értékek (%): C, 34,25; H, 5,91; N, 8,88. Kísérletileg meghatározott értékek (%): C, 33,89; H, 5,75; N, 9,04.

3.2.3.7. $[Ru(NCMe)_5(P^iPr_3)](BF_4)_2$ előállítása

5 ml CH_2Cl_2 -ben oldottam 100 mg (0,16 mmol) $[Ru(H_2O)(NCMe)_4(P^iPr_3)](BF_4)_2$ komplexet, és a sárga színű oldathoz 1 ml acetonitrilt adtam. A színtelenre változott elegyet 30 percig kevertem szobahőmérsékleten, majd az oldószert vákuumban eltávolítottam. A kapott fehér színű, szilárd anyaghoz pár csepp acetonitrilt adtam és az edényt folyékony nitrogénben hűtöttem. Dietil-éterrel mostam, és vákuumban szárítottam. Kitermelés: 79 %.

CH_2Cl_2/Et_2O elegyében kristályosítottam át, Ar alatt szobahőmérsékleten tároltam.

A $[Ru(NCMe)_5(P^iPr_3)](BF_4)_2$ spektrális adatai: 1H NMR (CD_2Cl_2 , 293 K): 1,28 (*dd*, $J_{HP} = 13,5$ Hz, $J_{HH} = 7,2$ PCHCH₃); 2,4 (*m*, PCHCH₃); 2,53 (*s*, 12H, NCCH₃); 5,55 (*s*, 3H, NCCH₃) ppm; $^{31}P\{^1H\}$ NMR (CD_2Cl_2 , 293 K): 56,2 (*s*) ppm; ^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 293 K): 3,41 (*s*, 1C, NCCH₃); 4,08 (*s*, 4C, NCCH₃); 18,89 (*s*, PCHCH₃); 24,92 (*d*, $J_{CP} = 21,2$ Hz, PCHCH₃); 127,08 (*s*, 3C, NCCH₃); 127,1 (*s*, 1C, NCCH₃); Elemanalízis: A $C_{19}H_{36}N_5PRuB_2F_8$ összegképletű vegyületre számított értékek (%): C, 35,65; H, 5,67; N, 10,94. Kísérletileg meghatározott értékek (%): C, 35,64; H, 5,59; N, 10,81.

3.2.2.8. $[(P^iPr_3)(NCMe)_3Ru(\mu-pz)_2Ru(NCMe)_3(P^iPr_3)](BF_4)(Cl)$ előállítása

2 ml metanolban oldott $[RuCl(NCMe)_4(P^iPr_3)](BF_4)_2$ (200 mg, 0,365 mmol) komplexhez K-pirazolátot (melyet úgy nyertem, hogy 0,9 ml pirazolt KOH-ra nézve 0,4042 M-os metanolban oldottam) adtam. A reakcióelegyet szobahőmérsékleten kevertem 2,5 órán keresztül, majd az oldószert

vákuumban eltávolítottam. A maradékhoz dietil-étert adtam, miközben az edényt hűtőkeverékbe ($^i\text{PrOH}/\text{CO}_2$) merítettem. Sárga csapadék jelent meg, melyet $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ elegyében kristályosítottam át. A komplex rendkívül bomlékony, ezért mind a tárolása, mind a belőle készült oldat NMR-vizsgálata $T = -40^\circ\text{C}$ -on történt.

A $[(\text{P}^i\text{Pr}_3)(\text{NCMe})_3\text{Ru}(\mu\text{-pz})_2\text{Ru}(\text{NCMe})_3(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)(\text{Cl})$ spektrális adatai: IR (KBr, cm^{-1}) $\nu_{\text{B-F}}$ 1058; ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 233 K): 1,30 (*dd*, $J_{\text{HP}} = 20,11$ Hz, $J_{\text{HH}} = 7,21$ Hz, PCHCH_3); 2,40 (*m*, PCHCH_3); 2,47 (*s*, NCCH_3); 6,25 (*s*, HPz-CH); 7,57 (*s*, HPz-NCH) ppm; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 , 233 K): 46,48 (*s*) ppm; ^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 233 K): 5,07 (*s*, NCCH_3); 19,11 (*s*, PCHCH_3); 24,58 (PCHCH_3); 104,08 (*s*, HPz-CH); 124,95 (*s*, NCCH_3); 136,67 (*d*, $J_{\text{CP}} = 2,3$ Hz); 138,8 (*d*, $J_{\text{CP}} = 4,5$ Hz) ppm; Elemanalízis: A $\text{C}_{36}\text{H}_{66}\text{N}_{10}\text{P}_2\text{Ru}_2\text{BF}_4\text{Cl}$ összetételű vegyületre számított értékek (%): C, 42,17; H, 6,49; N, 13,66. Kísérletileg meghatározott értékek (%): C, 41,14, H, 7,22, N, 13,77.

3.3. Kísérleti módszerek

3.3.1. Hidrogénezési és hidrogén átviteli reakciók

A félszendvics Ru-komplexek és a hidrogén reakcióját Lausanneban vizsgáltam. A 3.3.1.a. ábrán bemutatott, közepes nyomású (nyomásterhelés < 120 bar) 5 mm átmérőjű zafír csőben végeztem a kísérleteket.

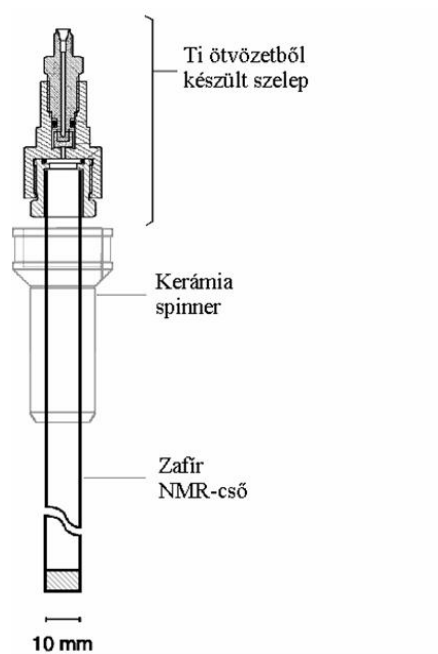
Mind a $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ mind az ún. „in situ” módon előállított ($[\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}_2] + \text{foszfín}$ reakciójából képződő) komplexek esetén

azonos módon jártam el, itt csak az utóbbi összetételű minták elkészítését ismertetem.

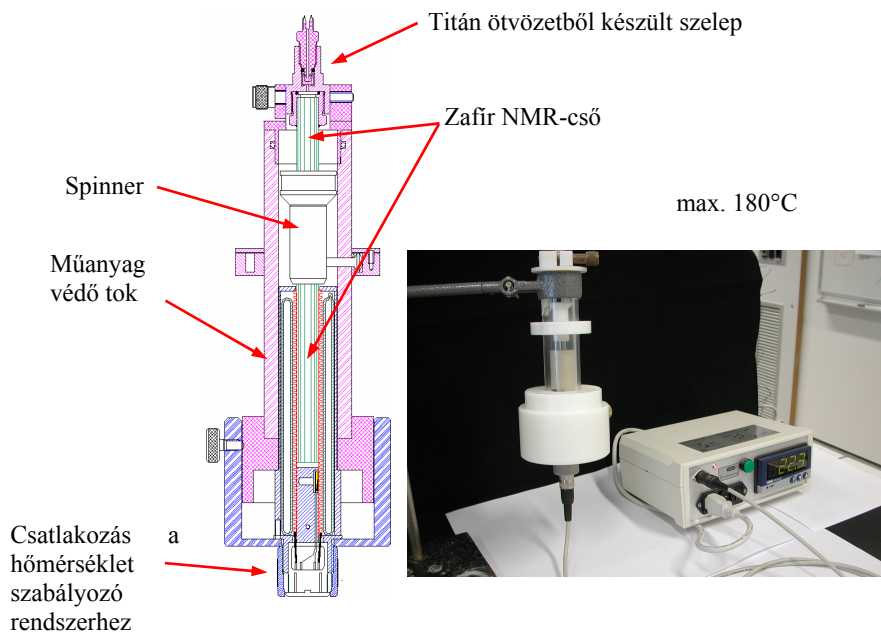
A $[\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}_2]$ komplexet (16 mg, 0,03 mmol) szilárd formában mértem a közepes nyomású csőbe, majd szilárd formában adtam hozzá a különböző vízoldható foszfinokat (*mtppts*, *pta*) a vizsgálatoknak megfelelő mennyiségben, végül $0,4 \text{ cm}^3 \text{ D}_2\text{O}$ -t. A rendszeren argon átáramoltatásával mindvégig inert körülményt biztosítottam. Az NMR-csővet lezártam, és ráhelyeztem a biztonsági feltétet. A szilárd reaktánsok feloldódása után a csövet a nyomásmérő rendszer segítségével a kívánt nyomású hidrogénnel töltöttem meg. A gáz okozta tömegnövekedés alapján a H_2 pontos mennyiségét számítottam. Adott hőmérséklete(ke)n mértem az oldat ^1H - és ^{31}P -NMR spektrumait.

A HCO_3^- hidrogénezését 10 mm átmérőjű zafír-csőben mértem. A kísérletek egy részében az előbbieken ismertetett mennyiségű $[\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}_2]$ -t és foszfin mértem be az NMR-csőbe, míg a vizsgálatok másik részében 2,0 mg ($4,3 \cdot 10^{-3}$ mmol) $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ -t alkalmaztam. Mindkét változat esetén 168 mg NaHCO_3 (10%-ban ^{13}C -izotóppal dúsított) és 2 ml D_2O hozzáadása következett. A homogenizálást követően az oldatok mindegyike Ru-ra nézve 2mM-os, a szubsztrátumra nézve pedig 1M-os volt.

A csövet kívánt nyomású hidrogénnel töltöttem meg, majd adott hőmérséklete(ke)n mértem az oldatok ^{13}C -NMR spektrumait. A mérések között a biztonsági rendszerrel ellátott csöveket rázóberendezésen rázattam, mindig ugyanolyan sebességgel. A fűtést a 3.3.1.b. ábrán látható berendezéssel oldottam meg.

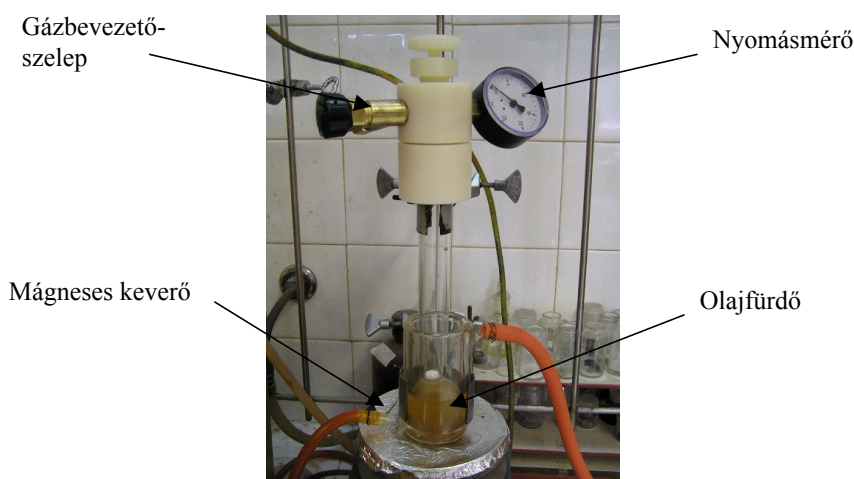


3.3.1.a ábra: Nagynyomású mérésekre alkalmas (<120 bar) zafir NMR- cső felépítése



3.3.1.b ábra: Nagynyomású NMR cső fűtésére alkalmas berendezés

Nemcsak NMR-csőben, de Schlenk-edényben ($p = 1$ bar), vagy vastag falú nyomásálló üveg reaktorban (3.3.1.c ábra) is végeztem hidrogénezési kísérleteket:



3.3.1.c ábra: Nyomásálló üveg reaktor

A fahéjaldehid hidrogénezési reakcióit 10 bar nyomásnál nagyobb nyomást bíró acélreaktorban kiviteleztem. A $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ -t szilárd formában mértem az acélreaktorban található, keverőbotot tartalmazó üvegcsőbe. A reaktor lezárása után, a szeptumon keresztül argon és vákuum váltakozásával kiűztem a reaktorból az oxigént, majd fecskendővel hozzáadtam az oldószereket (3 cm^3 vizet vagy formiát oldatot és 3 cm^3 klór-benzolt) ill. $200\ \mu\text{l}$ fahéjaldehidet. Végül a reaktort a kívánt hőmérsékletet biztosító olajfürdőbe merítettem.

Az analízishez lángionizációs detektorral ellátott HEWLETT-PACKARD 5890 Series II típusú gázkromatográfot valamint CARBOWAX 30M kapilláris kolonnát használtam. Az injektor és a detektor hőmérsékletét $T = 250^\circ\text{C}$ -ra, míg a kolonnáét $T_{\text{kolonna}} = 130^\circ\text{C}$ -ra állítottam. Legkisebb a

retenciós ideje a dihidro-fahéjaldehydnek (3,3 perc), melyet a fahéjaldehyd (7,8 perc), dihidro-fahéjalkohol (8,5 perc) és végül a fahéjalkohol (20,5 perc) követ.

Az allil alkoholok hidrogénezését $^1\text{H-NMR}$ módszerrel követtem. Vízoldható termék esetén a reakcióelegyből vett, kb. 0,5 ml mintát 0,2 - 0,3 ml D_2O -t tartalmazó NMR-csőbe juttattam. A vízben nem oldódó termékeket kloroformmal extraháltam. A MgSO_4 -tal vízmentesített extraktumot szárazra pároltam, és a maradékot CDCl_3 -ban oldottam.

A HCO_3^- redukciójakor keletkező formiát koncentrációjának és a TOF értékének meghatározása

A formiát koncentrációját 360 MHz-es NMR berendezéssel készített $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumok alapján határoztam meg. Ebben a spektrumban a 4.1.6.a. ábrának megfelelően a HCO_3^- csúcsa 160,6 ppm-nél szinglet formájában, míg a formiát (HCOO^-) 170,8 ppm-nél dublet formájában jelenik meg (ha DCOO^- is képződik, akkor 170,7 ppm-nél jelentkezik az erre a részecskére jellemző triplet is). A jelek területarányai alapján határoztam meg a konverziót illetve a keletkezett termékek koncentrációját. Az egyes koncentrációkat ábrázoltam az idő függvényében (4.1.6.b ábra), majd a pontokra a SCIENTIST program segítségével az elsőrendű kinetikai modell felhasználásával illesztettem görbét. A görbe kezdeti szakaszához húzott egyenes meredekségéből határoztam meg a TOF értékeket.

3.3.2. Hidroszililezési reakciók

A hidroszililezési reakciókhoz desztillált fenilacetilént használtam. Az egyfázisú katalízist kétnyakú gömblombikban kiviteleztem. Az egyik kivezetéshez hűtőt, annak tetejére pedig argonnal töltött gumilabdát csatlakoztattam. A másik kimenetet szeptummal zártam le, és ezen keresztül vettem mintát. A kétfázisú reakciókhoz szokásos, hűtővel ellátott Schlenk edényt használtam.

A katalizátort szilárd formában mértem be a reakcióedénybe, majd ehhez adtam az oldószerben oldott szubsztrátumot ill. a hidroszilánt. A kísérletek jelentős részében a reakcióelegy 0,01 mmol katalizátort, 1,0 mmol fenilacetilént, 1,0 mmol hidroszilánt (HSiEt₃, HSiMe₂Ph) és 8 ml oldószert tartalmazott. A reakciók optimalizálása után az arányok megváltoztak: 0,01 mmol katalizátort, 0,20 mmol fenilacetilént, 1,0 mmol hidroszilánt (HSiEt₃, HSiMe₂Ph) oldottam 2 ml oldószerben. Kétfázisú reakciókban a 2 ml folyadék fele szerves oldószer, a másik fele víz (esetenként foszfátpuffer) volt.

Az egyfázisú reakciónál a mintavételezés folyamatos volt. A kétfázisú reakciónál a fázisok nehézkes elkülönülése miatt a következőképpen jártam el: adott reakcióidő után leállítottam a keverést, és a szobahőmérsékletre hűtött mintát centrifugálás után szeparáltam. A szerves fázist egy olyan Pasteur pipettán áramoltattam át, mely két vattaréteg között vízmentes MgSO₄-t tartalmazott. A víz- és egyéb szennyeződésektől ilyen módon megtisztított oldat 2 µl-ét közvetlenül, hígítás nélkül használtam fel a gázkromatográfiás analízisre.

Lángionizációs detektorral ellátott HEWLETT-PACKARD 5890 Series II típusú gázkromatográfot valamint CARBOWAX 30M kapilláris kolonnát használtam. A detektor ($T_{\text{detektor}} = 300^{\circ}\text{C}$) és az injektor ($T_{\text{injektor}} = 250^{\circ}\text{C}$) állandó értéken tartása mellett a következő fűtőprogramot alkalmaztam: a kolonna kezdeti hőmérsékletén, 60°C -on (6 perces I. szakasz) az oldószer, a hidroszilán, a fenilacetilén és a sztírol csúcsai jelentkeznek. Majd a kolonna hőmérséklete folyamatosan, percenként 22°C -al növekszik (II.) a maximális hőmérséklet (200°C) eléréséig, amely további 8 percig biztosított. Ebben a periódusban detektálhatók az acetilénnek szililezett származékai. A megfelelő csúcsok alatti területek arányait EXCEL program segítségével számoltam ki.

3.3.3. Új, vízoldható Ru(II)-foszfin komplexek szerkezetigazolása

3.3.3.1. *A $[\text{RuCl}_2(\text{arén})(\text{L})]$ összetételű komplexek ill. a $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtpms})_3]$ és $[\text{RuH}(\text{H}_2\text{O})(\text{mtpms})_3](\text{BF}_4)$ komplexek szerkezetazonosítása*

A komplexek szerkezetazonosításához szükséges ^1H - ^{31}P - és ^{13}C -NMR méréseket szobahőmérsékleten, BRUKER DRX 360 típusú NMR készüléken végeztem.

A tömegspektrometriás adatokat BRUKER BioTOF II ESI-TOF tömegspektrométer segítségével gyűjtöttem be. A vizsgálandó komplexeket vízben, metanolban vagy kloroformban oldottam.

A kristályos $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{pta})]$ és $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{mtppms-gua})]$ komplexek molekulaszervezetét Dr. Bényei Attila tudományos főmunkatárs határozta meg Enraf Nonius MACH3 diffraktométerrel $T = 20^\circ\text{C}$ hőmérsékleten.

3.3.3.2. A $\{[\text{RuCl}_2(\text{cod})\}_n\}$ prekurzorból előállított komplexek szerkezetazonosítása

^1H - ^{31}P - és ^{13}C -NMR méréseket BRUKER Avance 300 MHz típusú NMR készüléken végeztem. A ^{13}C (75,47MHz)-NMR kémiai eltolódásokat főként a deuterált oldószer csúcsához viszonyítottam, a ^{31}P (121,48 MHz) és ^{19}F (282 MHz) kémiai eltolódásokat a H_3PO_4 (85%) és CFCl_3 standardok segítségével állapítottam meg. A csatolási állandókat, J , Hertzben adtam meg.

A tömegspektrometriás adatok meghatározása VG Autospec tömegspektrométerrel történt, a komplexek CH_2Cl_2 vagy CHCl_3 oldatából. Az elemanalízis (C, H, N) adatokat egy Perkin-Elmer CHNS/O analizátorral a Zaragozai Egyetem Szervetlen Kémiai Tanszékén határozták meg.

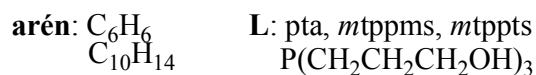
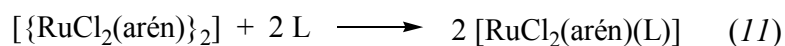
A kristályos komplexek molekulaszervezetét Dr. Marta Martin (Zaragozai Egyetem) határozta meg Bruker SMART APEX CCD diffraktométerrel.

4. Eredmények és értékelésük

4.1. A vízdoldható foszfint tartalmazó félszendvics Ru-komplexek előállítása és jellemzése

A $[\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}_2]$ vízben $[\text{RuCl}_n(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{H}_2\text{O})_{3-n}]^{(3-n)+}$ ($n = 0, 1, 2$) komplexek formájában oldódik [25]. Az oldathoz vízdoldható foszfint (pta, *mtp*pms stb.) adva mind a szín, mind az oldatok NMR-spektrumainak változása egyértelműen jelzi a reaktánsok kölcsönhatását. A $[\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\}_2]$ vízben való oldékonysága ugyan kisebb, mint a $[\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}_2]$ -é, de foszfinok jelenlétében ugyancsak oldatba vihető. Kísérleteim egy részében ilyen módon, azaz „in situ” előállított félszendvics Ru-komplexeket használtam.

Mindkét dimer jól oldódik alkoholokban és klórozott metán-származékokban is. A szilárd formában elkülönített, $[\text{RuCl}_2(\text{arén})(\text{L})]$ típusú vegyületek mindegyikét oly módon állítottam elő, hogy a megfelelő Ru-dimer és foszfin metanos oldatát 6-24 óráig inert atmoszférában forraltam, majd az esetleges szennyeződések kiszűrése után az oldószert elpárologtattam:



A $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})(\text{mtppts})]\text{Cl}$ komplexet a $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ és ekvivalensnyi *mtppts* metanolos oldatának 5 órán keresztül forralásával nyertem.

A képződő komplexeket NMR spektrumaik alapján azonosítottam, kettőnek a molekulaszervezetét is meghatároztam röntgendiffrakciós vizsgálattal.

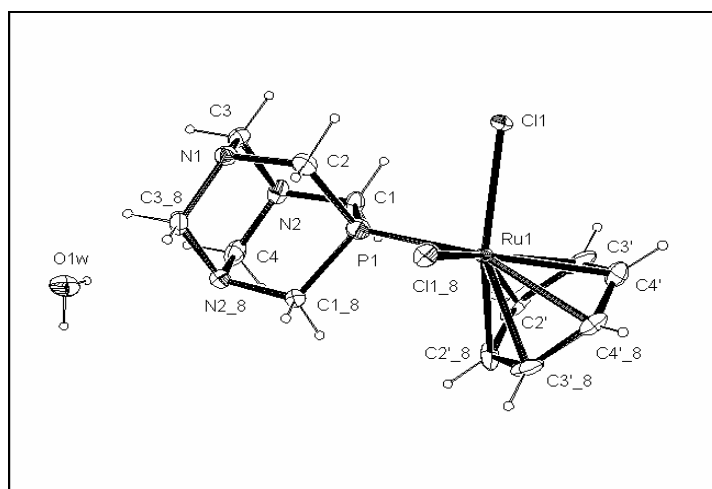
4.1.1. A $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{pta})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ és a $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{mtpms-gua})]$ szerkezete

A $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{pta})]$ röntgendiffrakciós szerkezetvizsgálatához szükséges egykristályt oly módon nyertem, hogy a komplex vizes oldata fölé metanolt rétegeztem.

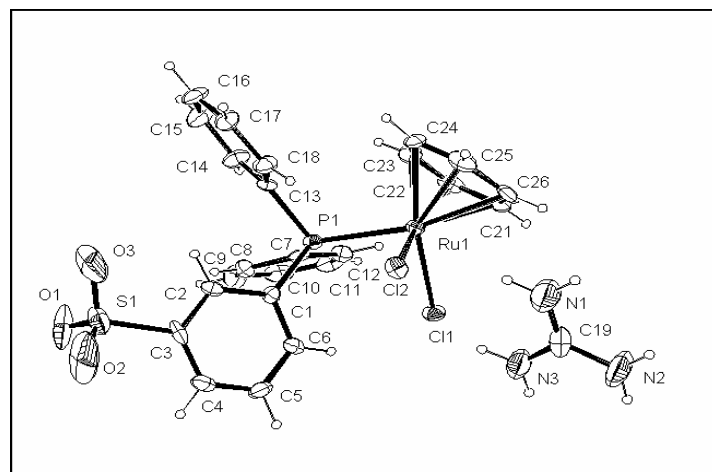
Az *4.1.1.a ábrán* látható a $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{pta})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ szerkezete, amely nagymértékben hasonló az irodalomban már leírt $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ komplex szerkezetéhez [84].

Egy elemi cellában két független molekula található melyeket egyetlen vízmolekula köt össze. A $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{pta})]$ molekulában az átlagos Ru-C és Ru-Cl kötéshosszak 0,05 Å-mal rövidebbek, a Ru-P kötés pedig szintén 0,05 Å-mal hosszabb, mint ugyanezek a kötések a $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ komplexben. A $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{PPh}_3)]$ komplex [89] szerkezetével is nagy a hasonlóság: ez utóbbiban a Ru-Cl kötéstávolságok hosszabbak, a Ru-C_{átl.} értékek pedig rövidebbek mint a $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{pta})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ molekulában. Nagyobb különbség a P-Ru-C_{center} kötésszögben van, mely 132,7° a $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{pta})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ komplexben ezzel ellentétben a 129,7° a $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ és $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{PPh}_3)]$ komplexekben.

A $[\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}_2]$ -t a *mtpms-gua* guanidínium-sójával (*mtpms-gua*) [90] metanolban reagáltatva $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\textit{mtpms-gua})]$ keletkezett, mely egykristályként vált ki amikor az oldat fölé hexánt rétegeztem. A vegyület ORTEP diagramját mutatja a 4.1.1.b. ábra



4.1.1.a ábra: A $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\textit{pta})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ röntgendiffrakciós szerkezete



4.1.1.b. ábra: A $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\textit{mtpms-gua})]$ röntgendiffrakciós szerkezete

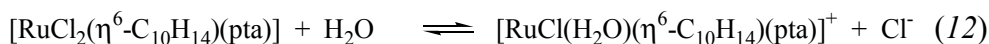
Az eltérő ligandumok (pta, *mtpms*) ellenére nagy a szerkezeti hasonlóság: a Ru-Cl és Ru-P kötéshosszak és a P-Ru-Cl, Cl-Ru-Cl kötésszögek nagyon hasonlóak (4.1.1. táblázat).

| | [RuCl ₂ (η ⁶ -C ₆ H ₆)(<i>mtpms</i> -gua)] (Å) | [RuCl ₂ (η ⁶ -C ₆ H ₆)(pta)]·H ₂ O ^a (Å) |
|-----------------------------------|---|--|
| Cl1- Ru1 | 2,398 (4) | 2,410 (2) |
| Cl2 (Cl1_8) ^a - Ru1 | 2,402 (4) | 2,410 (2) |
| P1- Ru1 | 2,359 (4) | 2,235 (5) |
| C21 (C2') ^a - Ru1 | 2,191 (17) | 2,117 (10) |
| C22 (C2'_8) ^a - Ru1 | 2,185 (18) | 2,117 (10) |
| C23 (C3') ^a - Ru1 | 2,147 (16) | 2,143 (12) |
| C24 (C3'_8) ^a - Ru1 | 2,180 (16) | 2,143 (12) |
| C25 (C4') ^a - Ru1 | 2,162 (18) | 2,192 (12) |
| C26 (C4'_8) ^a - Ru1 | 2,213 (17) | 2,192 (12) |
| | (°, fok) | (°, fok) |
| P1- Ru1- Cl2 (Cl1_8) ^a | 86,29 (14) | 84,70 (11) |
| P1- Ru1- Cl1 | 87,84 (16) | 84,70 (11) |
| Cl1- Ru1- Cl2 | 88,78 (15) | 89,17 (12) |

4.1.1. táblázat: [RuCl₂(η⁶-C₆H₆)(pta)]·H₂O, [RuCl₂(η⁶-C₆H₆)(*mtpms*-gua)] komplexek röntgenkristallográfiai adatai (az atomok számozása a 4.1.1.a. és b. ábrákon láthatóak)

4.1.2. A [RuCl₂(η⁶-aromás)(L)] komplexek vizes oldatainak ³¹P-NMR-vizsgálata

A [RuCl₂(η⁶-C₁₀H₁₄)(pta)] deuterált vízben felvett ³¹P-NMR spektruma két szinglet jelet tartalmaz (δ = -35,2 és -33,9 ppm), míg CDCl₃-ben csak egy jel figyelhető meg (δ = -36,6 ppm). A vizes oldathoz kloridot adva a spektrum hasonlatossá válik a kloroformban mérthez (δ = -36,18 ppm). A jelenséget a (12) egyenlet szerinti egyensúlyi folyamattal értelmezhetjük:

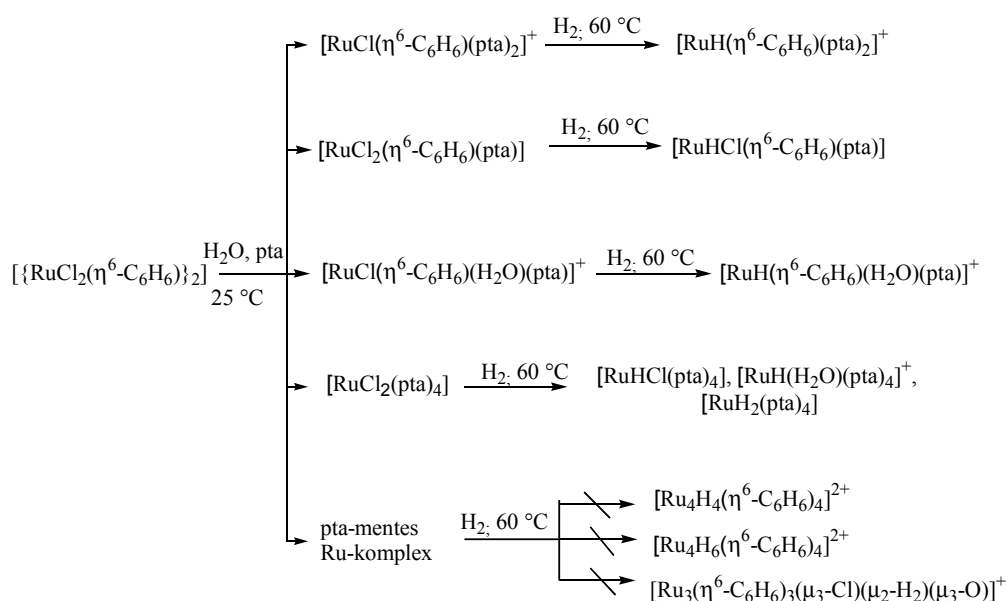


Hasonló megfigyeléseket tettem egyéb pta-t ill. szulfonált foszfint tartalmazó félszendvics Ru-komplexek esetén is. A $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-aromás})(\text{L})]$, $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-aromás})(\text{H}_2\text{O})(\text{L})]^+$ és $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-aromás})(\text{L})_2]^+$ komplexek ^{31}P -NMR adatait foglalja össze a 4.1.2. táblázat. A KCl oldatban észlelt kémiai eltolódások (a 4.1.2. táblázatban zárójelben tüntettem fel ezeket az adatokat) nagy hasonlóságot mutatnak a nemvizes közegre vonatkozó irodalmi adatokkal.

| | Kémiai eltolódás (ppm) | |
|--|--|---|
| | D ₂ O (KCl oldat) | Szerves oldószer |
| $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ | -33,89; -35,21 (-36,18) | -36,24 (CDCl ₃) [50] |
| $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})_2]^+$ | -32,47 | -32,97 (CDCl ₃) [52] |
| $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{pta})]$ | -27,61; -29,16 (-32,12) | -31,29 {(D ₃ C) ₂ SO} [51] |
| $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{pta})_2]^+$ | -30,48 | |
| $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{mtpms})]$ | | 33,84 (CDCl ₃) |
| $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{mtppts})]$ | 34,36; 30,23 34,81; 29,92 [52] | |
| $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{mtppts})_2]^+$ | 24,52 | |
| $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{mtppts})]$ | 34,38; 32,35 | |
| $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{mtppts})_2]^+$ | 24,71 | 25,3 (CDCl ₃) [46] |
| $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{P}\{(\text{CH}_2)_3\text{OH}\}_3]$ | 17,22 (18,53) | |
| $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})(\text{mtppts})]$ | -40,06(<i>d</i>); 34,17(<i>d</i>) (-40,06; 34,17) | -41,14(<i>d</i>); 33,63(<i>d</i>) (MeOD) |

4.1.2. táblázat: A $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-aromás})(\text{L})]$ és $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-aromás})(\text{L})_2]^+$ komplexek ^{31}P NMR adatai nehésvízben és deuterált szerves oldószerekben

A $[\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}_2]$ -ből „in situ” előállított komplexek NMR spektrumainak vizsgálata arra is rámutatott, hogy eltérés adódik az aromás és alifás foszfinok viselkedésében: $[\text{mtppts}]/[\text{Ru}] = 2$ esetén csak $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-aromás})(\text{L})_2]^+$ képződik, míg ugyanezen arányú pta alkalmazásával aromás csoportot nem tartalmazó $[\text{RuCl}_2(\text{pta})_4]$ vegyület is keletkezik (4.1.2. ábra).



4.1.2. ábra: A $[\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}_2]$ és pta reakciójának termékei H_2 ($p = 100$ bar) jelen- és távollétében

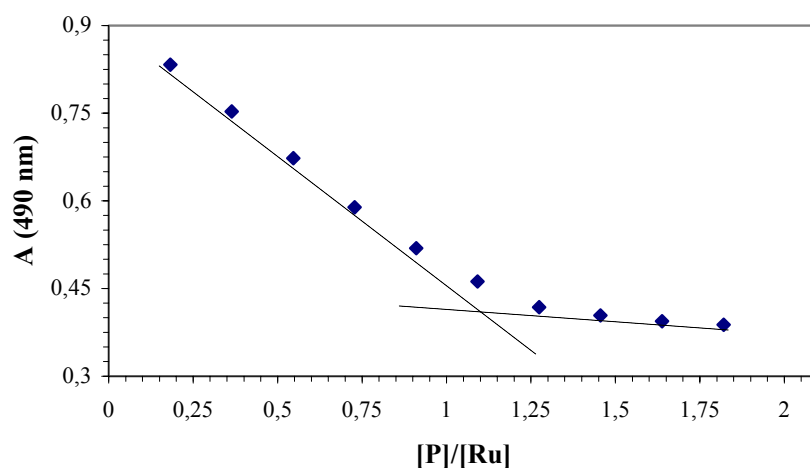
A $[\text{pta}]/[\text{Ru}] = 2$ arány mellett a 4 foszfin tartalmazó $[\text{RuCl}_2(\text{pta})_4]$ valamint a 2 foszfin magába foglaló $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{pta})_2]^+$ csak úgy alakulhat ki, ha foszfin nélküli Ru-vegyület is van az oldatban. Ezekre vonatkozóan a ^{31}P -NMR vizsgálatokkal -értelemszerűen- nem kapunk felvilágosítást.

4.1.3. $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ és mtppts reakciója

A $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ vizes oldatához növekvő mennyiségben mtppts -t adagoltam, és felvettem az oldatok spektrumait $\lambda = 350\text{-}600$ nm tartományban.

A legnagyobb spektrális változás $\lambda = 490$ nm-en mutatkozott, ezért az ezen a hullámhosszon mért abszorbancia értékeket ábrázoltam a $[\text{mtppts}]:[\text{Ru}]$ arány függvényében (4.1.3. ábra).

$[\text{P}]/[\text{Ru}] < 1$ aránynál csaknem lineárisan csökken az abszorbancia a mtppts adagolásával, majd a $[\text{P}]/[\text{Ru}] = 1$ arány közelében töréspont következik a molaránygörbe lefutásában. A mtppts nagyobb feleslege sem okoz további abszorbancia változást, azaz a képződött $[(\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{mtppts})(\text{pta}))]^+$ nem alakul át $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{mtppts})_2]^+$ kationná.



4.1.3. ábra: A $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ spektrofotometriás titrálása mtppts -nal

Ezt a komplexet szilárd formában is elkülönítettem: a $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ és egy ekvivalensnyi *mtppts* metanolos oldatát 5 órán keresztül forraltam, majd az oldószert elpárologtattam.

A kapott vegyület vizes oldatának ESI-tömegspektrumában a $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})(\text{mtppts})]^+$ kationra jellemző csúcs a legintenzívebb. Az ^1H NMR spektrumban a Ru-hoz kötött pta jellemző csúcsain túl a *mtppts* aromás csoportjára jellemző csúcsok is megjelentek (5,62-6,50 (*multi*, aromás *CH*) 7,61-8,23 (*multi*, 12H, $\text{P}(\text{m-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_3$) ppm). A ^{31}P NMR-spektrumban a $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{L})]$ (L = pta, *mtppts*) vegyületekre jellemző szingletek helyett két dublet látható: ^{31}P NMR (0,5 M KCl, D_2O , 293 K): -40,03 (*d*, $J_{\text{PP}} = 51,7$ Hz, pta); 31,17 (*d*, $J_{\text{PP}} = 49,9$ Hz, *mtppts*) ppm, ami jelzi, hogy a kialakult komplexben két foszfor található.

4.1.4. A $[\text{RuCl}_2(\text{arén})(\text{L})]$ komplexek reakciója H_2 -nel vizes közegben

Az irodalmi adattal [25] összhangban megállapítottam, hogy a $[\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}_2]$ vizes oldatában 60°C -on, 100 bar H_2 nyomás hatására $[\text{Ru}_4\text{H}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$ és $[\text{Ru}_4\text{H}_6(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$ klaszterek képződnek: az oldatok ^1H -NMR spektrumában -14,55 ppm és -17,2 ppm eltolódásoknál szinglet jelek észlelhetők.

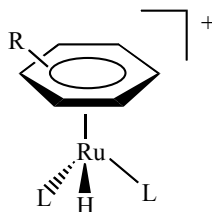
Vízoldható foszfin (L = *mtppts*, pta) jelenlétében a klaszterek jelei helyett egy triplet (a $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR spektrumban szinglet) jelenik meg a proton spektrumban, ami $[\text{RuH}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{L})_2]^+$ kialakulására utal. Hasonló észleléseket tettem $[\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\}_2]$ és *mtppts* (illetve pta) reakciójában. Az összehasonlítás kedvéért „in situ” előállítottam a $[\text{RuH}(\eta^6\text{-C}_6\text{D}_6)(\text{mtppts})_2]^+$ és $[\text{RuH}(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)(\text{mtppts})_2]^+$ komplexeket is, az

irodalomban leírt módszer [47] módosításával: [$\{\text{RuCl}_2(\text{mtpms})_2\}_2$] vizes oldatát a megfelelő aromás oldószerrel reagáltattam $p = 30$ bar H_2 nyomáson. A $[\text{RuH}(\eta^6\text{-arén})(\text{L})_2]^+$ ^1H és ^{31}P -NMR adatait mutatja az 4.1.4. táblázat.

| Arén | L | $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\};$ δ (ppm) | $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ δ (ppm) | $^2J_{\text{P-H}}$ (Hz) | Ref. |
|------------------------------|----------------|--|---|----------------------------|---------|
| C_6H_6 | PPh_3 | -9,0 | n.d | 36 | [91,92] |
| C_6H_6 | <i>mtppts</i> | -9,34 -9,43 | 55,2 55,1 | 36 36 | |
| $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ | <i>mtppts</i> | -9,60 | 55,3 | 37 | [47] |
| C_6D_6 | <i>mtpms</i> | -9,43 | 55,5 | 37 | |
| C_7H_8 | <i>mtpms</i> | -9,20 | 55,2 | 37 | |
| C_6H_6 | pta | -11,92 | -15,0 | 40 | |
| $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ | pta | -12,37 | -15,1 | 40 | |

4.1.4. táblázat: A $[\text{RuH}(\eta^6\text{-aromás})(\text{L})_2]^+$ komplexek $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ - és $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR adatai

A $[\text{RuH}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{mtppts})_2]^+$ adatai jó egyezést mutatnak az irodalmival [47] és hasonlóak a $[\text{RuH}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{PPh}_3)_2]^+$ -éhoz [91,92]. Ez utóbbinak a röntgenszerkezete is ismert, és nincs okunk feltételezni, hogy a szulfonált csoport jelenléte azt lényegesen módosítaná. Összhangban az NMR-adatokkal az 4.1.4.a. ábrán látható általános szerkezettel írhatjuk le az előző táblázatban felsorolt vegyületeket:



4.1.4.a. ábra: A $[\text{RuH}(\eta^6\text{-aromás})(\text{L})_2]^+$ komplexek általános szerkezete

A [L]/[Ru] aránytól, hőmérséklettől, az alkalmazott hidrogén nyomásától és a reakcióidőtől függően más hidridek is képződnek. A pta-t tartalmazó rendszereket elemeztem részletesebben.

A $[\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}_2]$ -t és Ru-ra nézve ekvivalens mennyiségű pta-t tartalmazó oldatokat H_2 -nel reagáltatva három hidrid azonosítható. A $[\text{RuH}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{pta})_2]^+$ komplexre jellemző triplet mellett további két, az előbbinél kisebb intenzitású dublet is megfigyelhető a ^1H -NMR spektrumban, $\delta = -10,24$ és $-10,34$ ppm-nél (s a $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR spektrumokban, mindkettő csatolási állandója $^2J_{\text{P-H}} = 40$ Hz), melyek a $[\text{RuH}(\eta^6\text{-aromás})(\text{pta})\text{X}]^{n+}$, $\text{X} = \text{Cl}^-$ ($n = 0$) vagy H_2O ($n = 1$) összetételnek felelnek meg. A pta mennyiségének növelésével növekszik a $[\text{RuH}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{pta})_2]^+$ jel intenzitása a másik kettőhöz képest.

A spektrumok nemcsak a reaktánsok arányától, de a reakcióidőtől függően is változnak. A $[\text{pta}]/[\text{Ru}] = 2$ aránynál pl. hosszabb idő elteltével a $[\text{RuH}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{pta})_2]^+$ jele mellett egy multipllett is megjelenik a proton spektrumban. (^1H NMR: $\delta = -8,97$ ppm (kvartett dublettje), $J(\text{H-P}_a) = 26,9$ Hz, $J_2(\text{H-P}_b) = 91,87$ Hz, $J(\text{H-P}_c) = 27,9$ Hz). Ez a hidrid már ismert az irodalomból: a $[\text{RuCl}_2(\text{pta})_4]$ és H_2 reakciójában $[\text{RuH}(\text{pta})_4\text{X}]^{n+}$ ($\text{X} = \text{Cl}^-$, $n = 0$; $\text{X} = \text{H}_2\text{O}$, $n = 1$) komplexként azonosították [19].

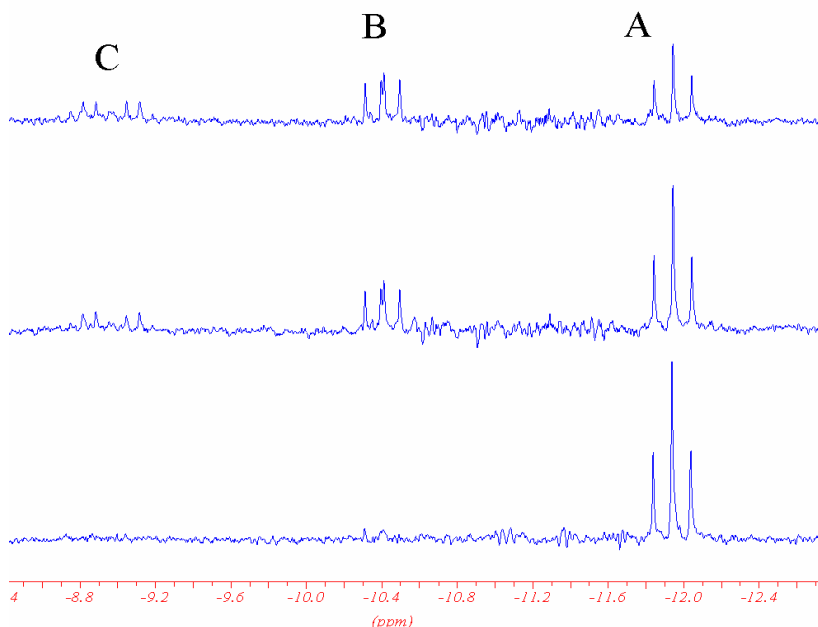
Vizsgáltam, hogy ennél az aránynál az alkalmazott paraméterek (p , T , t) hogyan befolyásolják a tripllett és a multipllett egymáshoz viszonyított arányát.

A különböző nyomásokon $T = 60$ °C-on végzett mérések azt mutatták, hogy amennyiben a $p(\text{H}_2) < 12$ bar, hidridjelek egyáltalán nem láthatók. A nyomást növelve fokozatosan nőtt a $[\text{RuH}(\text{pta})_4\text{X}]$ részaránya, sőt kialakult

egy másik multiplett is az ^1H -NMR spektrumban (^1H NMR: multiplett $\delta = -11,08\text{ppm}$, $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR: szinglet, $\delta = -11,07\text{ ppm}$). Ez a részecske az irodalomból ugyancsak ismert: $[\text{RuH}_2(\text{pta})_4]$ [19].

A H_2 nyomását 100 bar-on tartva, szobahőmérsékleten és $40\text{ }^\circ\text{C}$ -on csak a triplet jel, azaz a $[\text{RuH}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{pta})_2]^+$ részecske alakul ki. Ahhoz, hogy az aromás csoport nélküli $[\text{RuH}(\text{pta})_4\text{X}]^{n+}$ is kialakuljon, a hőmérsékletet legalább $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$ -ra kell állítani ($T = 80\text{ }^\circ\text{C}$ -on főként ezek az aromás-csoport mentes hidridek képződnek). A lehetséges reakciókat a 4.1.2. ábra mutatja.

Fontos megjegyezni, hogy az aromás vegyületet nem tartalmazó hidridek kialakulása hosszú időt igényel (feltehető, hogy ezért nem észleljük azokat alacsonyabb hőmérsékleteken). A $60\text{ }^\circ\text{C}$ -on 100 bar H_2 nyomáson felvett ^1H -NMR spektrumok (4.1.4.b. ábra) mutatják, hogy az első 90 percben az egyetlen detektálható koncentrációban jelenlevő komplex a $[\text{RuH}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{pta})_2]^+$ (**A**). A $[\text{RuH}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{pta})\text{X}]^{n+}$ (**B**) és a $[\text{RuH}(\text{pta})_4\text{X}]^{n+}$ (**C**) komplexek csak később jelennek meg. Ugyanezen hőmérsékleten és nyomáson, de $[\text{pta}]/\text{Ru} = 3$ vagy 4 arány esetén hosszabb idő elteltével $[\text{RuH}_2(\text{pta})_4]$ is kialakul.

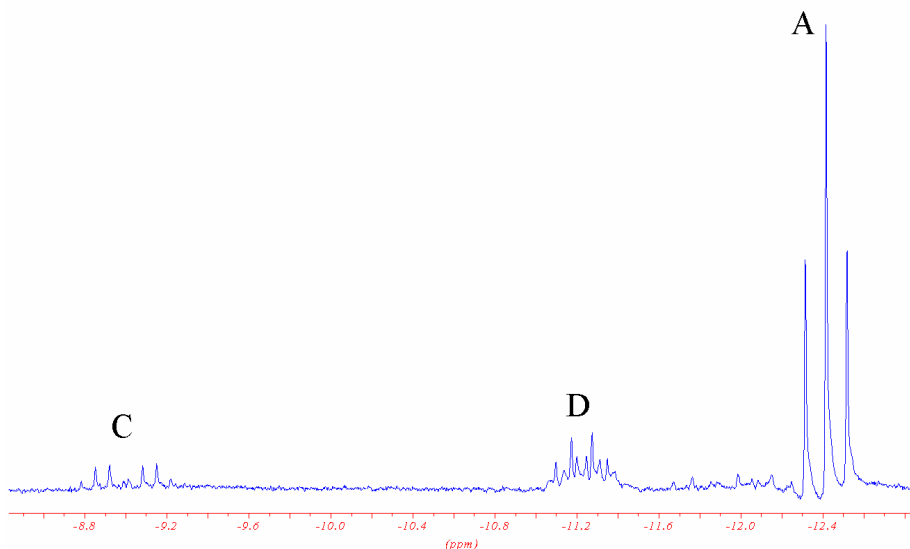


4.1.4.b. ábra A $[\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}_2]$ és pta vizes oldatának ^1H -NMR spektrumai H_2 alatt különböző reakcióidőknél. $[\text{Ru}] = 1,4 \text{ mM}$, $[\text{pta}] = 2,8 \text{ mM}$, $T = 60^\circ\text{C}$, $p(\text{H}_2) = 100 \text{ bar}$, $t = 90 \text{ perc}$ (alul), $t = 180 \text{ perc}$ (középen), $t = 270 \text{ perc}$ (felül), **A** = $[\text{RuH}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{pta})_2]^+$, **B** = $[\text{RuH}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{pta})\text{X}]^{n+}$, **C** = $[\text{RuH}(\text{pta})_4\text{X}]^{n+}$ ($\text{X} = \text{Cl}^-$, $n = 0$; $\text{X} = \text{H}_2\text{O}$, $n = 1$).

Hasonló megfigyeléseket tettem a $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ és H_2 reakciójában 60°C -on 100 bar H_2 esetén. A $[\text{RuH}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})_2]^+$ hidridre jellemző tripllett mellett két dublettet is mutat a ^1H -NMR spektrum ($\delta = -10,35 \text{ ppm}$ és $-10,43 \text{ ppm}$, szinglet a $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR spektrumban, mindkettő csatolási állandója $^2J_{\text{P-H}} = 40 \text{ Hz}$) jelezve a $[\text{RuH}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})\text{X}]^{n+}$ részecske jelenlétét. A kezdetben narancssárga színű oldat néhány órán belül barnás-feketévé vált. Ha azonban komplexet ekvivalensnyi pta jelenlétében oldottam fel, hosszabb idő elteltével sem volt

színváltozás, és csak $[\text{RuH}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})_2]^+$ komplex jelét lehetett észlelni a ^1H -NMR spektrumban. A reakciót különböző H_2 nyomáson is elvégezve kiderült, hogy a $[\text{RuH}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})_2]^+$ már $p = 5$ bar nyomáson is kimutatható.

A pta mennyiségét növelve ($[\text{pta}]_{\text{összes}}/[\text{Ru}] = 3$) a $[\text{RuH}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})_2]^+$ (A) hidrid csak a reakció első két órájában volt az uralkodó forma, hosszabb idő elteltével megjelentek a már ismert $[\text{RuH}(\text{pta})_4\text{X}]^{n+}$ (C) és $[\text{RuH}_2(\text{pta})_4]$ (D) komplexek és kis mennyiségben $[\text{RuH}(\text{pta})_5]^+$ is [19]. Ez az átalakulás lassú, 20 óra elteltével még mindig 50 % $[\text{RuH}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})_2]^+$ mutatható ki az oldatban. (4.1.4.c. ábra)



4.1.4.c. ábra A $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ komplex és pta vizes oldatának ^1H NMR spektruma hidrogén alatt, $t = 20$ óra. $[\text{Ru}] = 7$ mM, $[\text{pta}] = 21$ mM, $T = 60$ C, $p(\text{H}_2) = 100$ bar,

A = $[\text{RuH}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{pta})_2]^+$, C = $[\text{RuH}(\text{pta})_4\text{X}]^{n+}$ (X = Cl, n = 0; X = H₂O, n = 1), D = $[\text{RuH}_2(\text{pta})_4]$.

A foszfin koncentráció további növelésével ($[\text{pta}]_{\text{összes}}/[\text{Ru}] = 4$) $[\text{RuH}(\text{pta})_4\text{X}]^{n+}$ komplexek már a reakció kezdeti szakaszában megjelennek (a $[\text{RuH}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})_2]^+$ hidridek közötti részesedése $\sim 25\%$), és a narancssárga oldat citromsárgává változik. Hét óra elteltével a ruténium-hidridek eloszlására az jellemző, hogy a $[\text{RuH}_2(\text{pta})_4]$ és a $[\text{RuH}(\text{pta})_5]^+$ körülbelül 40-40%-ban, míg a $[\text{RuH}(\text{pta})_4\text{X}]^{n+}$ és a $[\text{RuH}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})_2]^+$ 10–10%-ban van jelen.

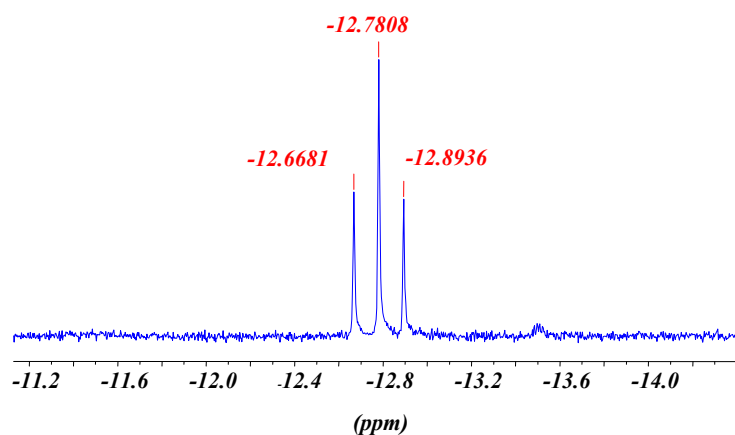
4.1.5. $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ reakciója Na-formiáttal

A $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ és Na-formiát (vízoldható H-forrás) reakcióiban is vizsgáltam a hidrido-komplexek képződését NMR spektroszkópiás módszerrel. Méréseket oly módon is végeztem, hogy az oldatok a komplexszel ekvivalens mennyiségű pta-t tartalmaztak. Irodalmi utalások alapján [30] nemcsak a foszfin hatását vizsgáltam, de a vizes oldat pH-ját is változtattam 3-11-es értékek között. A formiát oldat koncentrációját minden esetben úgy választottam meg, hogy Ru-ra nézve két ekvivalensnyi formiát legyen az oldatban, a kívánt pH-t pedig hangyasavval és NaOH-dal állítottam be.

A $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ és Na-formiát oldatában $T = 25$ °C-on egy dublet figyelhető meg a proton spektrumban $\delta = -9,67$ ppm-nél ($J_{\text{HP}} = 58,2$ Hz, D_2O , 293 K), és ugyanezzel a csatolási állandóval a ^{31}P spektrumban szintén fellelhető a keletkezett részecskére jellemző dublet $\delta = -13,16$ ppm-nél ($J_{\text{HP}} = 57,9$ Hz, D_2O , 293 K). Ezek az adatok a $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ és H_2 reakciójában már kimutatott $[\text{RuH}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})\text{X}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{H}_2\text{O}$) vegyületre jellemzőek. A hidrid stabilitása ezekben az oldatokban kicsi, az

idő előrehaladtával a jelek intenzitása csökken, végül 4-5 nap múlva teljesen el is tűnik. A reakció nem mutatott pH-függést $3 \leq \text{pH} \leq 11$ értékek között.

Ugyanezeket a kísérleteket egy ekvivalens pta jelenlétében elvégezve ezen a dubletten kívül egyéb hidridjelek is észlelhetők: pH < 8 oldatokról készült NMR-spektrumokban bár megjelenik a dublet, a $[\text{RuH}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})_2]^+$ -ra jellemző triplet ($^1\text{H-NMR}$ (D_2O , 293 K): -12,8 ppm, $J_{\text{HP}} = 39,5$ Hz; $^{31}\text{P-NMR}$ (D_2O , 293 K): -22,6 ppm, $J_{\text{HP}} = 39,9$ Hz) az intenzívebb jel. A $[\text{RuH}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})_2]^+$ élettartama hosszabb, mint az egy foszfint tartalmazó hidridé. Lúgosabb oldatokban a $[\text{RuH}_2(\text{pta})_4]$ komplex is kialakul, amelynek élettartama szintén rövidebb, mint a $[\text{RuH}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})_2]^+$ -é.



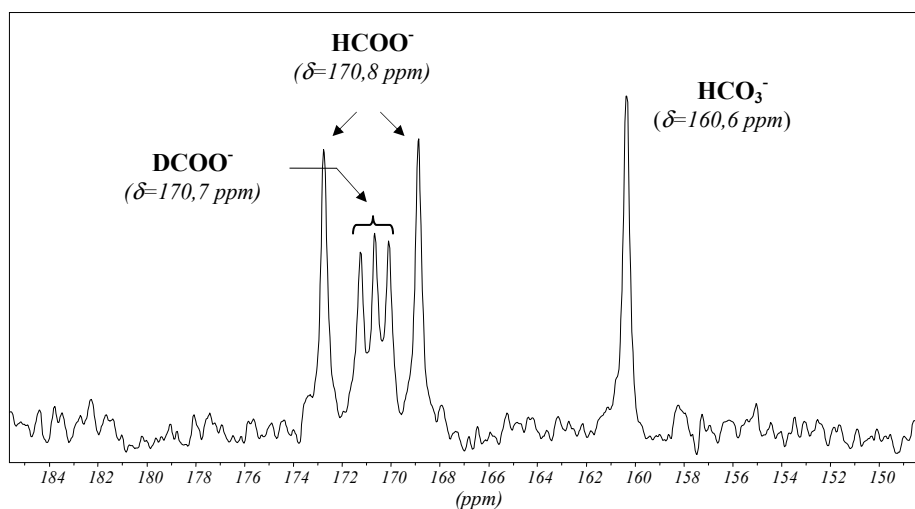
4.1.5. ábra: A $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ komplex és pta formiátos oldatának ^1H NMR spektruma
 $n(\text{Ru}) = 2,81 \cdot 10^{-5}$ mmol, $[\text{Ru}]:[\text{P}] = 1:1$, $0,5 \text{ cm}^3$ formiát oldat, $0,1 \text{ cm}^3 \text{ D}_2\text{O}$, $\text{pH} = 11$

4.1.6. NaHCO_3 hidrogénezése vizes közegben

A NaHCO_3 vizes oldatának hidrogénezését vizsgáltam $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{L})]$ és $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{L})]$ (L = pta, mtppts) komplexek jelenlétében:

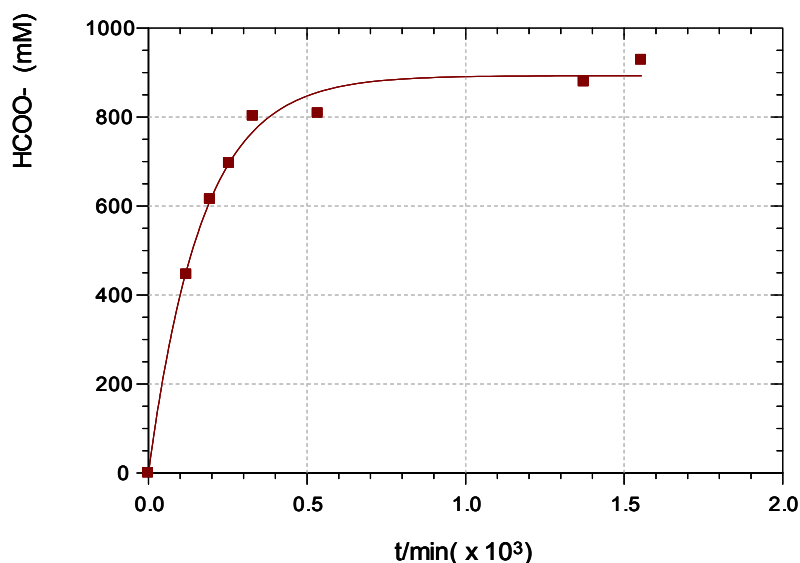


A reakció előrehaladását ^{13}C NMR spektrumok alapján követtem. A HCO_3^- NMR jelének ($\delta = 160,6$ ppm, *s*) fokozatos csökkenése mellett a spektrumban, kezdetben csak a HCOO^- jele ($\delta = 170,8$ ppm, $^1J_{\text{C-H}} = 195,9$ Hz, *d*) észlelhető, de később a DCOO^- -hoz rendelhető jelek ($\delta = 170,7$ ppm, $^1J_{\text{C-H}} = 30,5$ Hz, *t*) is azonosíthatók a spektrumban (4.1.6.a. ábra)



4.1.6.a. ábra: A HCO_3^- redukciójakor a ^{13}C NMR spektrumban látható jelek ($T = 50^\circ\text{C}$, $p(\text{H}_2) = 100$ bar, $[\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}_2] = 1\text{mM}$, $[\text{pta}] = 2\text{mM}$, $[\text{HCO}_3^-] = 1\text{M}$, (melynek 10%-a ^{13}C -nel dúsított)

A HCOO^- ill. DCOO^- termékek koncentrációját a ^{13}C NMR spektrumban található jelek integrálásából határoztam meg. Az 4.1.6.b. ábrán e koncentrációk összegének, azaz a formiát koncentrációjának időbeli változása látható.



4.1.6.b. ábra: A formiát koncentrációjának időbeli változása ($T = 60^\circ\text{C}$, $p(\text{H}_2) = 100$ bar, $[\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}_2] = 1$ mM, $[\text{pta}] = 4$ mM, $[\text{HCO}_3^-] = 1$ M (melynek 10%-a ^{13}C -nel dúsított))

Az óránkénti katalitikus ciklusszámot (TOF) a görbe kezdeti szakaszához húzott érintő meredeksége alapján számítottam. Fontos megjegyezni, hogy egyetlen esetben sem tapasztalható indukciós periódus. Ebben jelentősen eltér a $[\text{RuCl}_2(\text{pta})_4]$ komplex katalizálta bikarbonát hidrogénezéstől, ahol a reakcióhőmérsékletet 80°C -ra kell növelni az indukciós periódus kiküszöböléséhez [19].

A tipikus reakciókörülmények között (4.1.6.b. táblázat) a $[\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}_2] + [\text{pta}]$ „in situ” kialakított katalizátor katalitikus aktivitása csak kevéssé változik a $[\text{pta}]/[\text{Ru}]$ aránnyal: 1/1-nél a TOF 67 h^{-1} volt, míg ez az

érték $[pta]/[Ru] = 2/1$ -nél 91 h^{-1} -re változott. Az alifás foszfin helyett *mtppts*-t használva az aktivitás kb. negyedére csökken: $TOF = 25 \text{ h}^{-1}$.

A $[\{RuCl_2(\eta^6-C_6H_6)\}_2] + 4 \text{ pta}$ összetételű katalizátorral különböző hőmérsékleteken is végeztem méréseket (4.1.6.a. táblázat):

| T (°C) | TOF (h ⁻¹) |
|--------|------------------------|
| 50 | 22 |
| 60 | 91 |
| 70 | 237 |
| 80 | 409 |

4.1.6.a. táblázat: A $[\{RuCl_2(\eta^6-C_6H_6)\}_2] + 4 \text{ pta}$ „in situ” kialakított katalizátor katalitikus aktivitása a HCO_3^- hidrogénezésében különböző hőmérsékleteken ($[Ru] = 2 \text{ mM}$, $[pta] = 4 \text{ mM}$, $[HCO_3^-] = 1 \text{ M}$, $p(H_2) = 100 \text{ bar}$)

Az 4.1.6.a. táblázat adataiból meghatározott látszólagos aktiválási energia, $E_a = 126 \text{ kJmol}^{-1}$. Az aktiválási energia helyett korrektebb a reakció hőmérséklet érzékenységére jellemző adatként kezelni ezt az értéket (tulajdonképpen a reakciósebesség hőmérsékleti koefficiense), hiszen nem tudjuk meghatározni az elemi lépések (katalizátor kialakulása, hidrogén aktiválása, hidrogén bikarbonáttal való kölcsönhatása, stb) hozzájárulását.

Összehasonlításként: a bikarbonát hidrogénezésének aktiválási energiája $[RuCl_2(pta)_4]$ katalizátor esetén 86 kJmol^{-1} [19], míg a $[RhCl(mtppts)_3]$ katalizálta CO_2 hidrogénezésben sokkal alacsonyabb érték, $E_a = 25 \text{ kJmol}^{-1}$ [12].

Jessop és munkatársai [93] vizsgálták a $[\{RuCl_2(\eta^6-C_6H_6)\}_2]$ és összesen 44 különböző foszfin reakciójában „in situ” kialakított katalizátorok aktivitását a CO_2 hidrogénezésében. A reakciókat 40 bar H_2 és 60 bar CO_2 nyomáson metanol és NPr_3 1/1 arányú elegyében végezték.

A vizsgált foszfinok közül a *mtppts* a kevésbé hatékonyak közé tartozott; $[mtppts]/[Ru] = 3$ esetében a $TOF = 52 \text{ h}^{-1}$ adódott. S bár az adatok közvetlen nem hasonlíthatók össze, ez az érték közel áll a vizes közegű bikarbonát hidrogénezésére kapott TOF-hoz (25 h^{-1}).

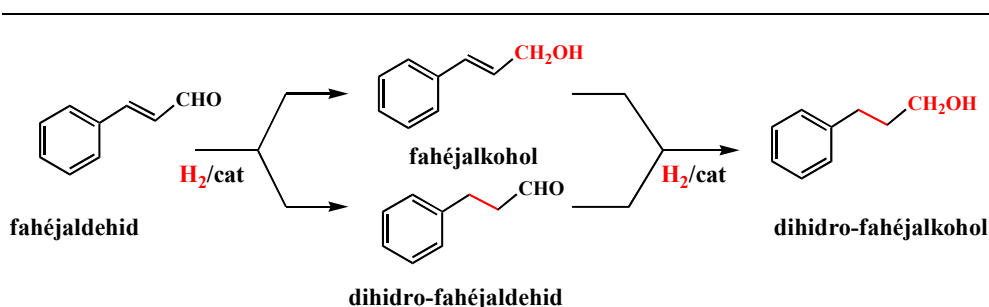
A $[RuCl_2(\eta^6-C_{10}H_{14})(pta)]$ katalitikus aktivitását is megvizsgáltam a HCO_3^- hidrogénezésében. Érdekes, hogy ez a komplex nem katalizálja a deuterált formiát kialakulását: a 4.1.6.b. táblázatnál található reakció körülmények alkalmazásával a $DCOO^-$ keletkezése nem mutatható ki ^{13}C NMR spektroszkópiával még 200 perc elteltével sem. A komplexszel ekvivalens mennyiségű *pta* jelenlétében azonban, ugyanezen reakcióidő alatt a $[DCOO^-]/[HCOO^-]$ arány eléri a 0.6-t. Még több *pta* hozzáadásával ez a $[DCOO^-]/[HCOO^-]$ arány nem, csak az egyensúly beállításához szükséges idő változik: 45 percre csökken. A $[pta]/[Ru]$ arány növelése a katalitikus aktivitás növekedését is eredményezi. (4.1.6.b. táblázat)

| $[pta]_{\text{össz}}/[Ru]$ | TOF (h^{-1}) |
|----------------------------|-------------------------|
| 1 | 139 |
| 2 | 207 |
| 3 | 287 |

4.1.6.b. táblázat: A $[RuCl(\eta^6-C_{10}H_{14})(pta)]$ katalizátor katalitikus aktivitása a HCO_3^- hidrogénezésében különböző $[pta]_{\text{össz}}/[Ru]$ arányok mellett ($[Ru] = 2 \text{ mM}$, $[HCO_3^-] = 1 \text{ M}$, $p(H_2) = 100 \text{ bar}$, $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$)

4.1.7. Fahéjaldehid hidrogénezése $[RuCl_2(\eta^6-C_{10}H_{14})(pta)]$ katalizátorral

Az α,β telítetlen aldehidek hidrogénezése során telített aldehid, telítetlen alkohol ill. telített alkohol egyaránt képződhet (4.1.7. ábra).



4.1.7. ábra: Fahéjaldehid hidrogénezésének termékei

A fahéjaldehidet klór-benzolban, a $[RuCl_2(\eta^6-C_{10}H_{14})(pta)]$ -t pedig vízben oldottam, majd a két fázist $T = 80$ °C-on állandó sebességgel kevertem adott ideig. A fázisok szétválasztása után a szerves fázisban a termékek mennyiségét gázkromatográfiás módszerrel határoztam meg.

Atmoszférikus H_2 nyomáson, $T = 80$ °C-on hidrogénezést nem észleltem, ami összhangban van azzal a tapasztalattal, hogy $p < 5$ bar nyomáson nem képződik hidrido-komplex. Nagyobb, $p(H_2) = 10$ bar nyomáson a $T = 60$ °C-on mért 4 %-os konverzió kb. háromszorosára nő, ha a hőmérsékletet $T = 80$ °C-ra emeljük (4.1.7. táblázat). Mindkét hőmérsékleten hasonló a szelektivitás: kb. másfélszer nagyobb a fahéjalkohol mennyisége, mint a telített aldehidé (teljesen telített vegyület nem képződik). Érdeemes megjegyezni, hogy vizsgálták a benzilaceton kétfázisú hidrogénezését $[RuCl(Cp)(pta)_2]$ ill. $[RuCl(Cp^*)(pta)_2]$ katalizátorokkal, és azokban a reakciókban kizárólag $C=C$ redukciót észleltek [55].

A konverzió és a szelektivitás tovább fokozható a nyomás $p = 50$ barra való növelésével.

| p(H ₂) (bar) | T (°C) | Konv. (%) | dihidro- fahéjaldehyd. | fahéjalkohol |
|-----------------------------|-----------|--------------|---------------------------|--------------|
| 10 | 60 | 4,0 | 40 | 60 |
| 10 | 80 | 11,0 | 41,8 | 58,2 |
| 50 | 80 | 16,0 | 31,3 | 68,7 |
| 1* | 80 | 9,3 | 70 | 30 |
| 50* | 80 | 30 | 60 | 40 |

4.1.7. táblázat: A hőmérséklet, nyomás, reakcióidő hatása a fahéjaldehyd hidrogénezésére vizes-szerves (klór-benzol) kétfázisú rendszerben

$$n(\text{Ru}) = 0,01 \text{ mmol}, [\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})],$$

$$V(\text{fahéjald.}) = 200 \mu\text{L}, 3 \text{ cm}^3 \text{ víz}, 3 \text{ cm}^3 \text{ klór-benzol}, t = 4 \text{ óra}, *: n(\text{HCOO}^-)/n(\text{Ru}) = 2$$

Vajon a szerény aktivitás okát a hidrido-komplex kialakulásának nehézkességében kereshetjük? Segíthet-e, ha ezt nem hidrogénnel, hanem más H-forrással alakítjuk ki?

Ahogy a 4.1.5. fejezetben elemeztem a komplex Na-formiáttal való reakcióban már szobahőmérsékleten hidrido-kompleksszé alakul. Ezt felhasználva úgy is végeztünk kísérletet, hogy a vizes oldat a Ru-komplexhez képest két ekvivalensnyi Na-formiátot is tartalmazott. Ez a redukálószer H₂ távollétében detektálható mennyiségű terméket nem adott. Amint azonban a 4.1.7. táblázatban látható, formiát jelenlétében, $p = 1$ bar H₂ nyomáson a $p = 10$ bar nyomáson elért konverzióhoz közeli érték mérhető, $p = 50$ baron pedig a konverzió csaknem duplája a formiát nélküli reakciónak. Meglepő, hogy a formiátot is tartalmazó rendszerekben a szelektivitás ellentétes lesz: a C=C kötés redukciója a kedvezményezett. E jelenség magyarázatához további kísérletek szükségesek.

4.2. A $[RuHCl(CO)(mtppps)_3]$ és $[RuH(H_2O)(CO)(mtppps)_3](BF_4)$ előállítása és katalitikus tulajdonságaik összehasonlítása

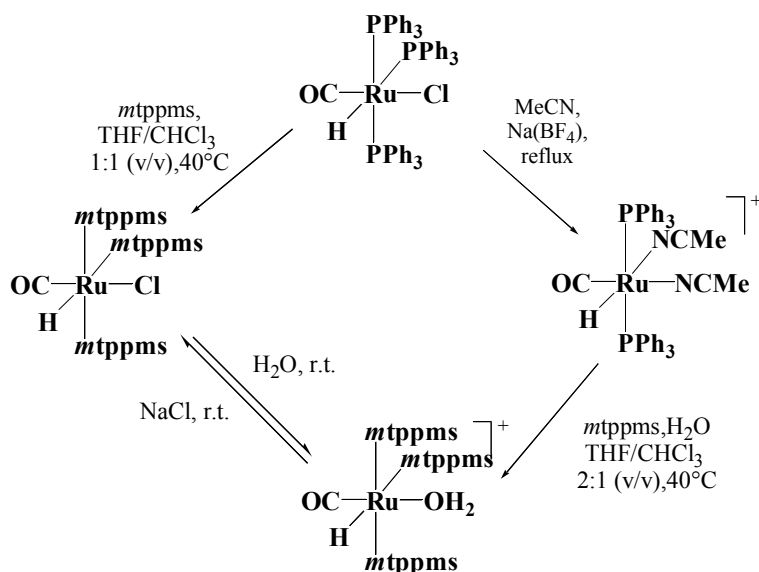
A $[RuHCl(CO)(PPh_3)_3]$ -t gyakran alkalmazzák a telítetlen vegyületek hidroszililezésében, de ezeknek a reakcióknak vizes-szerves kétfázisú változata nem ismert. E hiányt kiküszöbölendő terveztem előállítani a vízdoldható analogont.

4.2.1. A $[RuHCl(CO)(mtppps)_3]$ és $[RuH(H_2O)(CO)(mtppps)_3](BF_4)$ előállítása

A $[RuHCl(CO)(mtppps)_3]$ előállításához a $[RuHCl(CO)(PPh_3)_3]$ preparálására leírt eljárást [87] módosítottam: 2-metoxi-etanolban oldott $RuCl_3$ -t és $mtppps$ -t formaldehid vizes oldatával reagáltattam. Sikertelen volt csakúgy, mint a célvegyület előállítására leírt irodalmi recept megisméltése [94]. Ez utóbbi módszernek a hátrányaira Andriollo és társai is rámutattak, és célravezetőbbnek találták, hogy a $[RuHCl(CO)(PPh_3)_3]$ -ben a foszfint annak vízdoldható változatára cseréljék [75][95a,b]. Leírásukat követve a toluolban oldott $[RuHCl(CO)(PPh_3)_3]$ -t hat ekvivalens $mtppps$ -t tartalmazó vizes oldattal 4 órán keresztül $100\text{ }^\circ\text{C}$ -on kevertem, majd a vizes oldatot bepároltam. A kapott szilárd anyag nemcsak a kívánt $[RuHCl(CO)(mtppps)_3]$ -t, de a $mtppps$ maradékát is tartalmazta.

A szintézis tökéletesítéséhez olyan oldószert vagy oldószerkeletet kerestem, mely mind a $[RuHCl(CO)(PPh_3)_3]$ -t, mind a $mtppps$ -t jól, a célterméket pedig alig oldja. Hosszas kísérletezés után a THF/ $CHCl_3$ 1:1 arányú elegyét találtam a célra alkalmasnak. A $[RuHCl(CO)(PPh_3)_3]$ -t valamint 4 ekvivalens $mtppps$ -t $T = 40\text{ }^\circ\text{C}$ -on oldottam fel ebben az

oldószerkeletben, és 4 óráig kevertem. Fokozatosan vált ki a $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtppps})_3]$ komplex krémszínű csapadék formájában (4.2.1. ábra):



4.2.1. ábra: A $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtppps})_3]$ és $[\text{RuH}(\text{H}_2\text{O})(\text{CO})(\text{mtppps})_3](\text{BF}_4)$ komplexek előállításása

A $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtppps})_3]$ CDCl_3 -ban felvett ^1H - és $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektrumai megegyeznek az irodalomban közölttel [75]: a protonspektrumban a hidridre jellemző jel $\delta = -7,20$ ppm-nél található (*dt*, ($^2J(\text{H},\text{P}_a) = 24,1$ Hz, ($^2J(\text{H},\text{P}_b) = 105,0$ Hz), míg a ^{31}P jelek $\delta = 40,5$ (*d*) és $14,5$ (*t*) ($^2J(\text{P},\text{P}) = 14,5$ Hz) figyelhetők meg. Ezek az adatok egyértelműen mutatják, hogy a komplex oktaéderes geometriájú, két foszfor atom (P_a) *cisz* és egy (P_b) *transz* helyzetben a hidrid ligandummal.

Érdekes, hogy bár a komplexet vizes oldatban használták, ebben az oldószerben nem írták le az NMR-jellemzőket. Vízben a jelek multiplicitása nem, de a kémiai eltolódások jelentősen megváltoznak: a hidrid kémiai

eltolódása $\delta = -7,89$ (*dt*) ppm-nél a foszfor jelek pedig $\delta = 41,0$ (*d*) és $22,5$ (*t*) ppm-nél jelentkeznek, míg a $\delta = 40,5$ (*d*) és $14,5$ (*t*) jelek alig különböztethetők meg az alapvonalától.

A komplex deuterált metanolban felvett NMR-spektruma ugyancsak megváltozik víz hatására: a $\delta = 40,5$ (*d*) és $14,5$ (*t*) ppm-nél található ^{31}P -jelek mellett $\delta = 41,0$ (*d*) és $22,5$ (*t*) ppm jelek is feltűnnek: pl. a deuterált metanol és a víz 1:1 arányú elegyében a $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtpms})_3]$ komplexre jellemző jelek intenzitása kb. harmadára csökken.

Felvetődött, hogy a jelenség háttérében a $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtpms})_3]$ akválódása, azaz a kloridion disszociációja állhat. Ennek eldöntésére előállítottam a kloridion mentes $[\text{RuH}(\text{H}_2\text{O})(\text{CO})(\text{mtpms})_3](\text{BF}_4)$ komplexet.

Az irodalom szerint preparált $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{NCMe})_2(\text{PPh}_3)_2](\text{BF}_4)$ [88] komplexet és 4,5 ekvivalens *mtpms*-t THF/ CHCl_3 2:1 arányú elegyében oldottam (a THF nyomnyi mennyiségű vizet tartalmazott), és $T = 40$ °C-on, 48 óráig kevertem. Krémszínű szilárd anyag vált ki, melynek deuterált metanolban felvett spektruma (^1H -NMR (CD_3OD): $\delta -7,89$ (*dt*), $^2J(\text{H},\text{P}_a) = 25,5$ Hz, $^2J(\text{H},\text{P}_b) = 102,3$ Hz; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3OD): $\delta -41,0$ (*d*), $22,5$ (*t*), $^2J(\text{P},\text{P}) = 15,0$ Hz) megegyezik azzal a spektrummal, ami akkor alakul ki, amikor $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtpms})_3]$ metanolos oldatához vizet adunk.

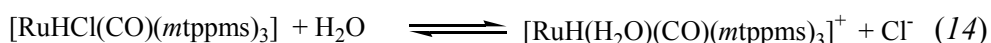
A $[\text{RuH}(\text{H}_2\text{O})(\text{CO})(\text{mtpms})_3](\text{BF}_4)$ előállítását célzó kísérleteink során látszólag ellentmondásba kerültünk egy közelmúltban megjelent közlemény megállapításaival. Arról számoltak be, hogy az Andriollo [75] módszerével nyert $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtpms})_3]$ komplexet acetonitrilben forralva NaBF_4 jelenlétében $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{NCMe})(\text{mtpms})_3](\text{BF}_4)$ nyerhető. Megismételve ezt a reakciót az általam előállított $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtpms})_3]$

komplexszel, a reakció egyetlen termékeként a $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{NCMe})_2(\text{mtppps})_2](\text{BF}_4)$ vegyületet kaptam. $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): δ -12,9 (*t*), $^2J(\text{H,P}) = 16,5$ Hz és $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3OD): δ 46,4 (*s*) adatai jó egyezést adnak a már ismert $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{NCMe})_2(\text{PPh}_3)_2](\text{BF}_4)$ komplexre vonatkozókkal ($^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ -13,0 (*t*), $^2J(\text{H,P}) = 17$ Hz; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ 44,4 (*s*) [88]).

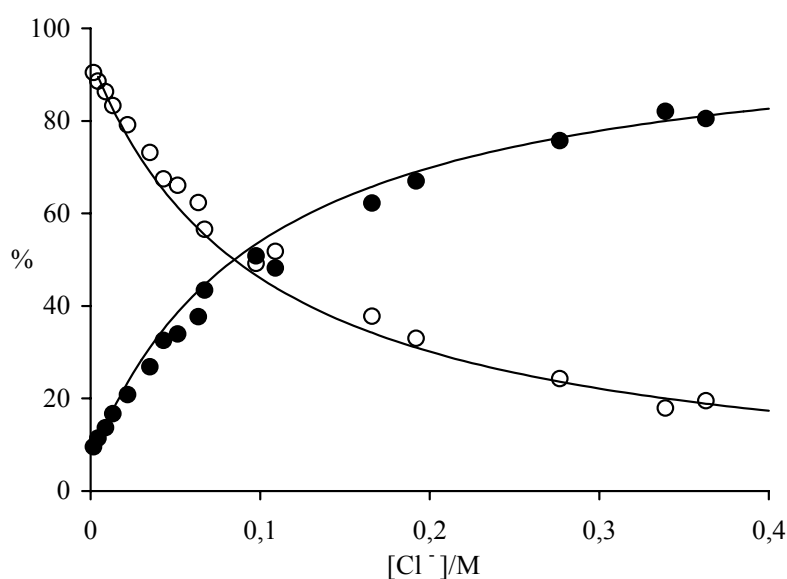
Az eltérés okát abban láttam, hogy az Andriollo módszerével előállított komplex a *mtppps* feleslegét is tartalmazza, míg az általam használt $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtppps})_3]$ nem szennyezett szulfonált trifenilfoszfínnal. Ezért az előbbi reakciót oly módon is végrehajtottam, hogy háromszoros feleslegben *mtppps*-t adtam a reakcióelegyhez. A termék CD_3OD -ben felvett NMR spektruma megegyezett a Baricelli és társai által $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{NCMe})(\text{mtppps})_3](\text{BF}_4)$ komplexként azonosított vegyület spektrumával [76]. A vegyület vízben oldhatatlan, amit a $([\text{RuH}(\text{H}_2\text{O})(\text{CO})(\text{NCMe})(\text{mtppps})_3]^+)$ és $(m\text{-}(\text{Ph}_2\text{P})\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^-)$ közötti belső sóképződés vagy polimerképződés eredményezhet.

4.2.2. A $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtppps})_3]$ hidrolízise és a $[\text{RuH}(\text{H}_2\text{O})(\text{CO})(\text{mtppps})_3](\text{BF}_4)$ deprotonálódása

A független módszerrel előállított $[\text{RuH}(\text{H}_2\text{O})(\text{CO})(\text{mtppps})_3]^+$ -re jellemző spektrális sajátosságok megjelenése a vízben oldott $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtppps})_3]$ NMR-spektrumában valószínűsítette a (14) egyenlet szerinti folyamat lejátszódását:



További bizonyítékot szolgáltatott az, hogy Cl^- hozzáadására a $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtppps})_3]$ -re jellemző spektrum alakult ki. A különböző Cl^- koncentrációk mellett felvett spektrumokból a $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR jelek integrálásával meghatározható a $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtppps})_3]$ és a $[\text{RuH}(\text{H}_2\text{O})(\text{CO})(\text{mtppps})_3]^+$ komplexek relatív mennyisége (4.2.2.a. ábra).

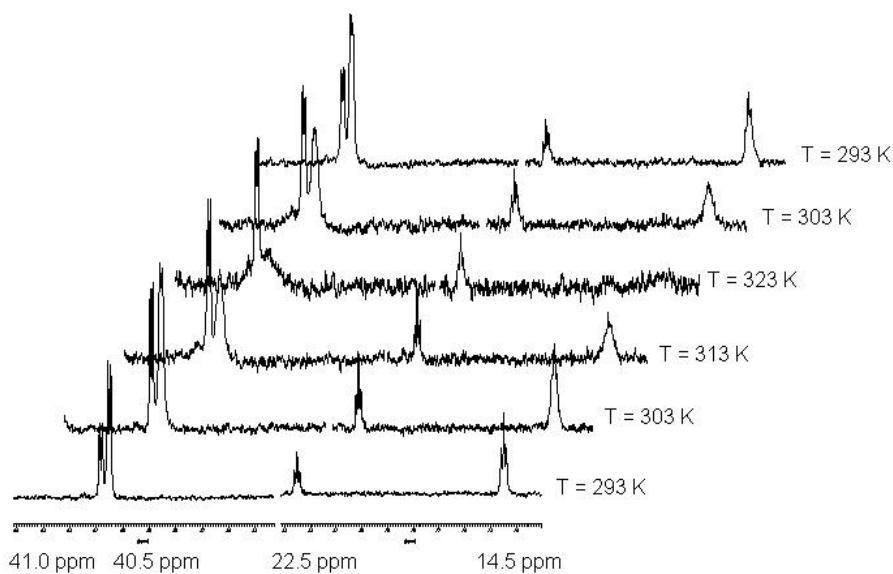


4.2.2.a. ábra: A $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtppps})_3]$ (●) és a $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{H}_2\text{O})(\text{mtppps})_3]^+$ (○) relatív koncentrációja, $[\text{Ru}] = 2,05 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{CD}_3\text{OD} = 6:1$ (v/v), $T = 25^\circ\text{C}$

Ezeknek az adatoknak az alapján kiszámolt disszociációs egyensúlyi állandó: $K = 9,8 \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-1}$ (293 K). Megjegyzendő, hogy bár ez az érték nem állandó ionerősségre vonatkozik, a disszociációs konstans jól leírja a $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtppps})_3]$ és a $[\text{RuH}(\text{H}_2\text{O})(\text{CO})(\text{mtppps})_3]^+$ részecskék eloszlását a klorid tartalmú vizes oldatokban.

A $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtppps})_3]$ komplexet hatásosnak találták a *transz*-fahéjaldehid hidrogénezésében [95], bár jelentősebb aktivitást csak

magasabb (80-120 °C) hőmérsékleten mutatott. Felvetődött, hogy vajon ezen a hőmérsékleten milyen formában van a katalizátor? A disszociációs egyensúly hőmérsékletfüggését H₂O/CD₃OD 1:4 (v/v) arányú elegyben vizsgáltam, melyben a [RuHCl(CO)(mtpms)₃] relatív mennyisége szobahőmérsékleten 60 %. Az eredményeket a 4.2.2.b. ábra mutatja. A hőmérséklet növekedésével a [RuH(H₂O)(CO)(mtpms)₃]⁺ komplex ³¹P{¹H} jelei válnak uralkodóvá az NMR spektrumban míg a neutrális komplexre jellemző jelek intenzitása csökken, alakja szélesedik. A hőmérséklet hatása reverzibilis; hiszterézist nem észleltem.



4.2.2.b. ábra: H₂O/CD₃OD 1:4 (v/v) elegyben oldott [RuHCl(CO)(mtpms)₃]³¹P{¹H} NMR-spektrumai különböző hőmérsékleteken

Az oldószeranyag forráspontja nem tette lehetővé, hogy a kísérleteket az előbbieken vázolt katalízis körülményei között is elvégezhessem.

Azonban a $T = 60$ °C-on végzett mérésekből egyértelmű, hogy nagyobb hőmérsékleten a kationos komplex tekinthető katalizátorként (vagy annak prekursoraként).

Vizes oldatban további egyensúlyi folyamattal is számolni kell. A $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtppps})_3]$ különböző pH-jú vizes oldatában a ^{31}P -jelek eltolódnak.

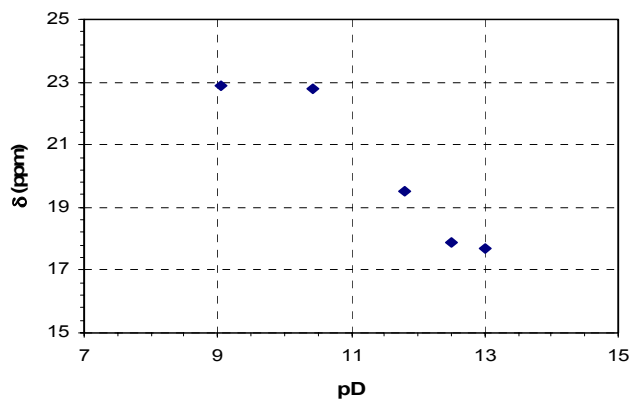
Szobahőmérsékleten az akválódás teljes, így az eltolódás a koordinált víz deprotonálódását, azaz a hidroxó-komplex kialakulását jelzi (15) egyenlet:



Az NMR-spektrumok segítségével határoztam meg a komplexre jellemző savi disszociációs egyensúlyi állandó ($\text{p}K_a$) értékét.

Ehhez a $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtppps})_3]$ komplex különböző pH-jú nehézvizes oldatának (D_2O -ban) felvettem a $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektrumait. A foszfor jelek kémiai eltolódását ábrázoltam a pD függvényében, melynek eredményeképpen a 4.2.2.c. ábrán látható titrálási görbét kaptam. Az adatokból a PSEQUAD program segítségével állapítottam meg a $\text{p}K_a$ -t, amely vizes (H_2O) oldatban 11,97-nak adódott. Mivel a méréseket nehézvízben végeztem a H_2O -ra történő átszámításokhoz a szokásos korrekciót [96] alkalmaztam.

$$\text{pD} = \text{pH}^* + 0,44 \quad (16)$$

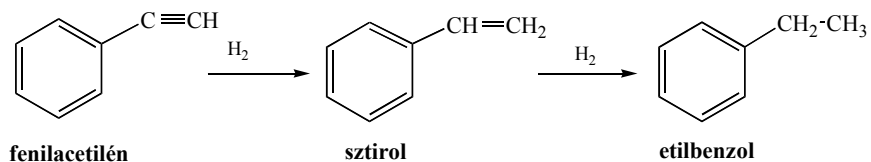


4.2.2.c.ábra: A növekvő bázicitás hatása a $[\text{RuH}(\text{H}_2\text{O})(\text{CO})(\text{mtpms})_3]$ komplex ^{31}P jelének eltolódására. $n(\text{Ru}) = 0,02 \text{ mmol}$, 298 K

4.2.3. A $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtpms})_3]$ és a $[\text{RuH}(\text{H}_2\text{O})(\text{CO})(\text{mtpms})_3]\text{BF}_4$ komplexek katalitikus tulajdonságainak összehasonlítása

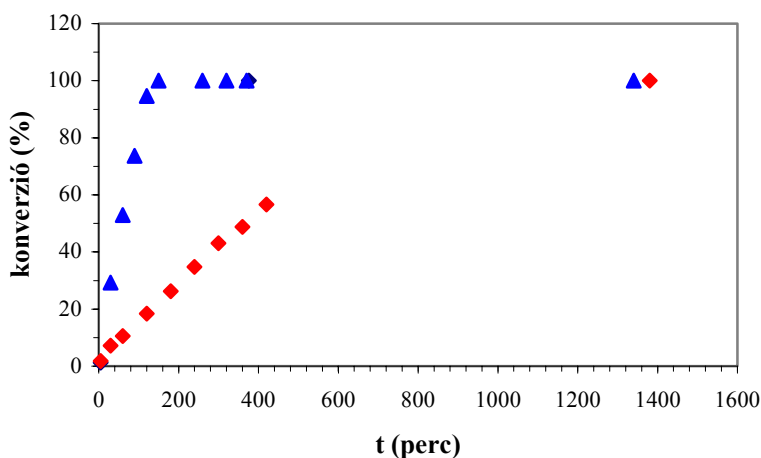
Az NMR-vizsgálatok alapján a $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtpms})_3]$ szolvólízise csak vízben játszódik le. Más poláris oldószerben, mint pl. metanolban, MeO-celloszolvban (dietilénglikol-metil-éter), 2-etoxi-etanolban nem kell ezzel a folyamattal számolnunk. Mind a $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtpms})_3]$, mind a $[\text{RuH}(\text{H}_2\text{O})(\text{CO})(\text{mtpms})_3](\text{BF}_4)$ oldódik ezekben az alkoholokban, így alkalmas közegeknek bizonyultak a komplexek katalitikus aktivitásának összehasonlítására.

Mindkét komplex katalizálja a *fenilacetilén hidrogénezését* metanolban atmoszférikus H_2 nyomáson, $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ -on:



4.2.3.a. ábra: A fenilacetilén hidrogénezése

A $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtppps})_3]$ katalizálta folyamat lényegesen gyorsabb, mint ami a $[\text{RuH}(\text{H}_2\text{O})(\text{CO})(\text{mtppps})_3](\text{BF}_4)$ jelenlétében mérhető ($t(1/2) = \sim 50$ perc ill. ~ 400 perc) (4.2.3.b. ábra). A termékek gázkromatográfiás elemzése révén megállapítottam, hogy etil-benzol a sztirollal párhuzamosan nem képződik. A teljesen telített termék csak a kiindulási anyag elfogyását követően jelenik meg -a sztirol képződésének sebességéhez mérten- lényegesen lassabb folyamatban.



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

A *fahéjaldehid hidrogénezésének* termékeit a 4.1.7. ábrán már bemutattam. A gázkromatográfiás elemzések rámutattak arra, hogy a

metanolban oldott szubsztrátum $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtppps})_3]$ által katalizált hidrogénezésekor egyéb vegyület, acetál is képződik. A mellékreakció elkerülése érdekében ezeket a reakciókat MeO-celloszolvbán vizsgáltam (4.2.3.a táblázat).

A két komplex katalitikus aktivitásában nincs akkora különbség, mint amilyen a fenilacetilén hidrogénezésében tapasztalható. Mindkét vegyület a telítetlen alkoholok képződését segíti elő (telített nem keletkezik): a kationos komplexszel végzett reakcióban a szelektivitás csaknem teljes, igaz a konverzió kismértékben elmarad a $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtppps})_3]$ -tal mérttől.

| | {Ru}-Cl | {Ru}-H ₂ O |
|---------------------------------|---------|-----------------------|
| Konverzió (%) | 13 | 10,9 |
| Fahéjalkohol (%) | 11,8 | 10,7 |
| Dihidro-fahéjaldehid (%) | 1,2 | 0,2 |
| Szelektivitás (%) | 90,7 | 98 |

4.2.3.a táblázat: A fahéjaldehid hidrogénezése

{Ru}-Cl = $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{mtppps})_3]$, {Ru}-H₂O = $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{mtppps})_3](\text{BF}_4)$
 $n(\text{Ru}) = 9,52 \mu\text{mol}$, $n(\text{szubsz.}) = 1.59 \text{ mmol}$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $p(\text{H}_2) = 1 \text{ bar}$, Ru:P = 1:3

Ugyanezt az oldószert használtam a *fenilacetilén hidroszililezésének* vizsgálatakor is. Ahogyan azt a 2.2.2.2.a. ábra mutatja a reakció α - és β -szililezett sztírolhoz (*E* ill. *Z* izomer) ill. sztírolhoz vezet, de bekövetkezhet az acetilén és a szilán dehidrokondenzációja is.

MeO-celloszolvbán oldott fenilacetilént és trietilszilán $[\text{RuH}(\text{H}_2\text{O})(\text{CO})(\text{mtppps})_3](\text{BF}_4)$ jelenlétében végzett reakciójában főként sztírol képződik a reakció kezdeti szakaszában. Az idő előrehaladtával a sztírol részaránya ugyan csökken, de a szililezett termékek mennyiségét

mindig meghaladja. Ez utóbbiak közül a geminális és a *E*-sztiril-szilán részesezése kismértékben, az *Z*-izomeré pedig jelentősebben nő, míg a szililezett acetilén mennyisége gyakorlatilag változatlan (4.2.3.b táblázat).

| | MeO-celloszolv (100 %) | | | MeO-celloszolv: H ₂ O (90%: 10%) | | | MeO-celloszolv (100 %) | | |
|--------------------------|---------------------------|-------------|-------------|---|------------|-------------|---------------------------|------------|------------|
| | {Ru}-Cl | | | {Ru}-Cl | | | {Ru}-H ₂ O | | |
| Idő (perc) | 60 | 305 | 1420 | 60 | 360 | 1305 | 70 | 340 | 1360 |
| Konverzió (%) | 7,9 | 24,3 | 62,5 | 8,1 | 9,0 | 10,1 | 4,3 | 7,8 | 9,7 |
| Sztírol (%) | 44,2 | 40,4 | 36,6 | 75,9 | 72,8 | 71,5 | 84,9 | 74,5 | 70,8 |
| α-alk.szilán(%) | 0,0 | 0,0 | 0,3 | 1,1 | 1,4 | 1,8 | 0,0 | 3,0 | 3,4 |
| Z-alk.-szilán(%) | 43,9 | 46,7 | 46,6 | 14,2 | 16,0 | 16,1 | 6,5 | 14,6 | 16,8 |
| Szililacetilén(%) | 7,9 | 9,4 | 12,4 | 3,2 | 3,6 | 3,6 | 5,5 | 4,5 | 4,5 |
| E-alk.szilán(%) | 4,0 | 3,5 | 4,1 | 5,6 | 6,2 | 7,0 | 3,1 | 3,4 | 4,5 |

4.2.3.b táblázat: Víz hatása a fenilacetilén hidroszililezésére, {Ru}-Cl = [RuH(CO)(mtpms)₃],

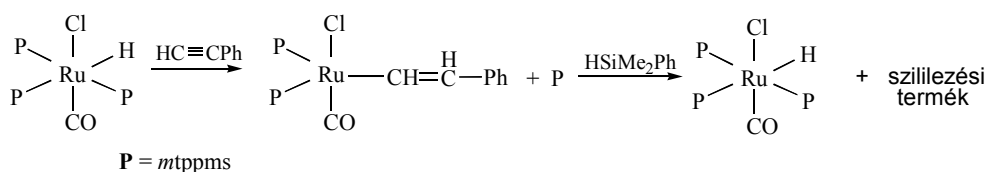


$T = 60\text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{HSiEt}_3] = 1,25 \cdot 10^{-2}\text{M}$, $[\text{fenilacetilén}] = 1,25 \cdot 10^{-2}\text{M}$, $[\text{Ru}] = 1,25 \cdot 10^{-3}\text{M}$, Ar

A konverziók alapján tiszta MeO-celloszolvban a [RuHCl(CO)(mtpms)₃] lényegesen aktívabb katalizátora a vizsgált folyamatnak, mint vizes-szerves kétfázisú rendszerben. Az állandó izomerarányt ($Z/E = 45/4$) mutatott szililezett vegyületek mennyisége a vizsgált időtartamban mindig meghaladja a sztírolét. A sztírol részesezése az idő előrehaladtával ebben az esetben is csökken, ugyanakkor a szilil-acetiléné (IV) pedig nő.

A reakció lefolyását NMR spektroszkópia segítségével próbáltam felderíteni. A [RuHCl(CO)(mtpms)₃] komplex 2-etoxi-etanolban készített oldatához fenilacetilént adva a komplexre jellemző hidridjel eltűnik, ³¹P-

NMR mérések alapján *mtppps* lép ki a koordinációs szférából (4.2.3.d ábra). (Hasonlót észleltek a $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ és fenilacetilén reakciójában is, és igazolták, hogy az alkin a Ru-H kötésbe ékelődött be [97]).



4.2.3.d. ábra: A $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtppps})_3](\text{BF}_4)$ reakciója fenilacetilénnel, majd a keletkezett termék és a HSiMe_2Ph reakciója

Az oldathoz HSiMe_2Ph -t adva a termékek megjelenése mellett ismét észlelhetők a $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtppps})_3]$ komplex NMR-jelei, de a *mtppps*-é nem.

A $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtppps})_3]$ katalizálta reakciót megismételtem 10 % víztartalmú MeO-celloszolvbán is. Már az első órában mért adatok összevetéséből kitűnik, hogy -a $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{H}_2\text{O})(\text{mtppps})_3](\text{BF}_4)$ katalizálta folyamathoz hasonlóan- a redukció lépett előtérbe, azaz a sztirol a főtermék. A hosszabb reakcióidő alatt képződő termékelegyek összehasonlítása pedig még inkább azt igazolja, hogy a víz jelenléte olyan módon változtatta meg a rendszer katalitikus sajátságát, hogy az hasonlóná vált a $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{H}_2\text{O})(\text{mtppps})_3]^+$ által katalizált folyamathoz. A jelenséget úgy értelmeztem, hogy az alkalmazott hőmérsékleten már 10 % víz esetén is az (14) egyensúly a kationos komplex képződésének irányába tolódott el.

A MeO-celloszolvot 1,2-diklór-etánra (1,2-DCE) cserélve valamint a szubsztrátum katalizátor arányt ötödére csökkentve mindkét komplexszel a

4.2.3.b táblázatban feltüntetettnél gyorsabb reakció mérhető (4.2.3.c táblázat). A táblázatban az α -alkenilszilánt nem tüntettem fel, mert vagy egyáltalán nem, vagy igen kis mennyiségben keletkezik.

| katalizátor | szilán | idő (perc) | Konv. (%) | Sztirol (%) | Z (%) | Szilil-acet. (%) | E (%) | T (°C) |
|-----------------------|-----------------------|------------|-----------|-------------|-------|------------------|-------|--------|
| {Ru}-Cl | HSiEt ₃ | 90 | 100 | 29 | 15,2 | 11 | 44,6 | 60 |
| {Ru}-H ₂ O | HSiEt ₃ | 120 | 80,0 | 57,2 | 19,8 | 12,3 | 8,7 | 60 |
| {Ru}-Cl | HSiMe ₂ Ph | 60 | 100 | 31,9 | 2,9 | - | 65,2 | 25 |
| { ^a Ru}-Cl | HSiMe ₂ Ph | 180 | 80,2 | 32,6 | 4,5 | - | 62,9 | 25 |
| {Ru}-H ₂ O | HSiMe ₂ Ph | 120 | 32,8 | 69,5 | 8,6 | 1,9 | 19,3 | 25 |

4.2.3.c táblázat: A hidroszilán minőségének hatása a fenilacetilén hidroszililezésére, n(Ru) = 0,01 mmol, Ru:alkin:HSiR₃ = 1:20:100, ^a: Ru:alkin:HSiR₃ = 1:20:20, 2 cm³ 1,2 DCE
T = 60°C, t = 2 óra,

A [RuH(CO)(H₂O)(mtppps)₃](BF₄) katalizálta rendszerben a korábbi megállapításaink érvényesek: a sztirol a főtermék és a Z-alkenilszilán nagyobb arányban képződik, mint az E-izomer. Megfordul a szelektivitás azonban, ha HSiEt₃ helyett HSiMe₂Ph-t alkalmazunk. Az oldószer cseréje a klorokomplexszel végzett vizsgálatban is a szelektivitás változását, azaz a E-alkenilszilán főtermékké válását eredményezte. Ebben a folyamatban is gyorsabban reagál a HSiMe₂Ph, mint a HSiEt₃. A táblázatból látható az is, hogy a szilán feleslege elsősorban a reakciók sebességére és nem a szelektivitására van hatással.

A komplex vízoldhatósága lehetővé tette a kevésbé tanulmányozott, vizes-szerves kétfázisú hidroszililezési reakciók vizsgálatát is.

Irodalmi adat szerint a fenilacetilén hidroszililezését szobahőmérsékleten, víz és oxigén jelenlétében a [RuHCl(CO)(PPh₃)₃] nem katalizálja [74].

Kísérleteink azt mutatják, hogy a vízdoldható változat elősegíti a reakció lejátszódását. A fenilacetilént és a hidroszilánt (HSiEt₃ ill. HSiMe₂Ph) diklórmetánban oldottam, míg a [RuHCl(CO)(mtpms)₃]-t vízben ill. 0,5 M-os NaCl oldatban. A NaCl-ra akkor volt szükség, amikor a [RuHCl(CO)(mtpms)₃] hatását kívántam tanulmányozni. Az előző fejezetben részletezett mérések alapján ui. a [RuHCl(CO)(mtpms)₃] vízben való oldásakor annak 90 %-a [RuH(CO)(H₂O)(mtpms)₃]⁺ komplexszé alakul $T = 25$ °C-on. A halogenidion növelésével az (14) egyenletben jelzett disszociáció visszaszorul, és már 0,4 M NaCl oldatban megfordul az arány, azaz a bemért komplex 90 %-a [RuHCl(CO)(mtpms)₃]-ként van jelen.

Levegő jelen- és távollétében hajtottam végre a reakciókat. A vizes fázis víz, vagy vizes NaX (X = Cl-, Br-, I-) oldat volt.

Kétfázisú reakciókban az α -alkenilszilánok gyakorlatilag nem képződnek, és a szililezett acetilén mennyisége is csak a HSiEt₃-nal végzett reakciókban ér el néhány %-ot. A HSiEt₃-nal végzett reakciók lassabbak: csak $T = 60$ °C-on érik el azt a konverziót, mely a HSiMe₂Ph-nál már $T = 25$ °C-on tapasztalható (4.2.3.d táblázat 1. ill 3. sor). Mindkét szilán esetén a redukció, azaz a sztirol képződése van előtérben. Míg a HSiEt₃-nal végzett reakciókban a *Z*, addig a másik szilánnal az *E*-alkenilszilánok képződnek nagyobb mértékben. A levegő jelenléte nem befolyásolja lényegesen sem a konverziót, sem a szelektivitást (v.ö. 1. és 2. sor ill. 3. és 4. sor).

| | halogenid | szilán | Konv, (%) | Termékek (%) | | | |
|---|-------------------|-----------------------|--------------|--------------|------|-----|------|
| | | | | I | II | IV | V |
| 1 | Cl | HSiEt ₃ | 13 | 31 | 4 | 6 | 59 |
| 2 | Cl ^a | HSiEt ₃ | 16 | 39 | 4,5 | 3 | 53,5 |
| 3 | Cl ^b | HSiMe ₂ Ph | 14,5 | 8 | 19 | - | 74 |
| 4 | Cl ^{a,b} | HSiMe ₂ Ph | 11,0 | 5 | 24 | - | 71,0 |
| 5 | - | HSiMe ₂ Ph | 100 | 5 | 10,0 | 0,4 | 85 |
| 6 | Cl | HSiMe ₂ Ph | 100 | 12 | 36 | 1 | 50,0 |
| 7 | Cl ^c | HSiMe ₂ Ph | 41 | 22,0 | 38 | 0,3 | 38 |
| 8 | Br | HSiMe ₂ Ph | 10 | 4 | 13 | - | 83 |
| 9 | I | HSiMe ₂ Ph | 6,5 | 12 | 5 | - | 83 |

4.2.3.d. táblázat: A fenilacetilén kétfázisú hidroszililezése HSiEt₃ és HSiMe₂Ph hidroszilánokkal különböző reakciókörülmények mellett (t = 2 óra)

n(Ru) = 0,01 mmol, Ru:alkin:HSiR₃ = 1:20:100, T = 60°C, 1 cm³ 1,2 DCE, 1 cm³ deszt.víz

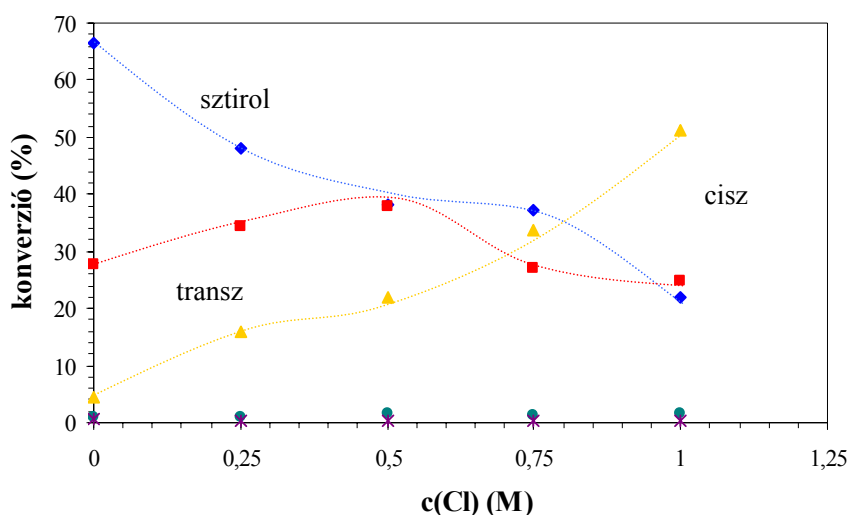
^aunder air, ^bT = 25 C, ^cpuffer (pH = 7,5)

A Na-halogenidek hatásával kapcsolatban részletesebb vizsgálatokat HSiMe₂Ph-nal T = 60 °C-on végeztem. A [RuHCl(CO)(mtpms)₃] vizes oldatát használva katalizátorként (gyakorlatilag az akválódás) főként a fenilacetilén hidrogénezése játszódik le (5. sor).

Hasonló mértékű a sztírol részesezése a termékek között azokban az esetekben is, amikor a [RuHCl(CO)(mtpms)₃]-t 0,5 M-os NaBr ill, NaI oldatban oldottuk (No.8. és No. 9.), a konverzió értékek azonban lényegesen kisebbek.

Amennyiben a disszociáció visszaszorítására azonos koncentrációjú 0,5 M NaCl-t alkalmaztunk, a sztíril-szilánok mennyisége nőtt a sztírol rovására. Méginkább jellemző ez, ha a vizes oldat pH-ját 7,5-re állítottuk (v.ö. 5. 6. és 7. sor). A pH növelésével azonban a konverzió jelentősen csökkent.

Nemcsak $c = 0,5 \text{ M NaCl}$, de más sókoncentrációknál is végeztünk vizsgálatokat, hiszen az (14) egyensúly alapján a $[\text{RuHCl}(\text{CO})\text{Cl}(\text{mtpms})_3]$ és a $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{H}_2\text{O})(\text{mtpms})_3]^+$ aránya függvénye az oldat Cl^- koncentrációjának. A konverzió a $[\text{Cl}^-]$ vizsgált tartományban 13 %-tól 43%-ig monoton nőtt, a reakció szelektivitása pedig a 4.2.3.e. ábra szerint változott.



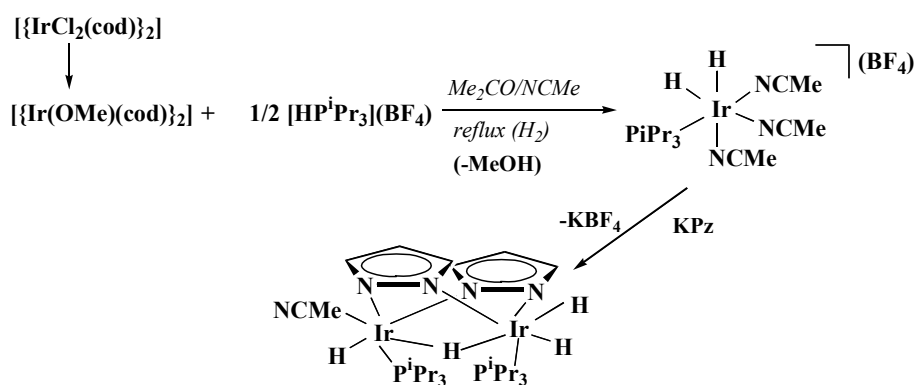
4.2.3.e. ábra: A klorid hatása a hidroszililezés szelektivitására pufferelt vizes- szerves kétfázisú rendszerben

$n(\text{Ru}) = 0,01 \text{ mmol}$, $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtpms})_3]$, Ru:alkin:HSiMe₂Ph = 1:20:100,
 1 cm^3 foszfátbuffer/ 1 cm^3 1,2 DCE, $T = 60^\circ\text{C}$, $t = 2 \text{ óra}$

Vízben, ahol a disszociáció csaknem teljes, főként a fenilacetilén hidrogénezése játszódik le. A Cl^- koncentráció növelésével párhuzamosan nő a $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtpms})_3]$ koncentrációja, és ezzel párhuzamosan a *Z*-sztiril-szilán képződése is. A *E*-sztiril-szilán keletkezését a kloridion koncentrációja alig befolyásolja, az α -alkenilszilán valamint a szilil-acetilén mennyisége 1% alatti.

4.3. $[RuX(NCMe)_4(P^iPr_3)](BF_4)_n$ ($X = Cl, n = 1$; $X = H_2O, n = 2$)
katalizátorok és származékaik előállítása; katalitikus tulajdonságaik
összehasonlítása

A fenilacetilén hidroszililezésében igen aktívnak bizonyultak a 4.3. ábrán látható Ir-komplexek [98]. A célom az volt, hogy előállítsak hasonló szerkezetű Ru-vegyületeket, és alkalmazzam azokat katalitikus folyamatokban.

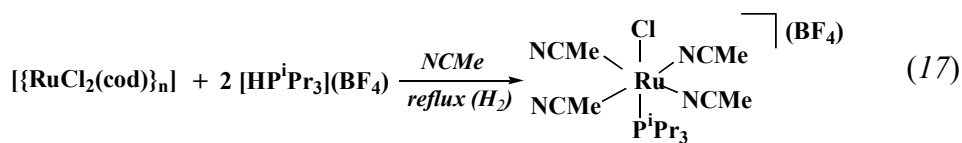


4.3. ábra: Egy- és kétmagvú Ir-komplexek előállítása

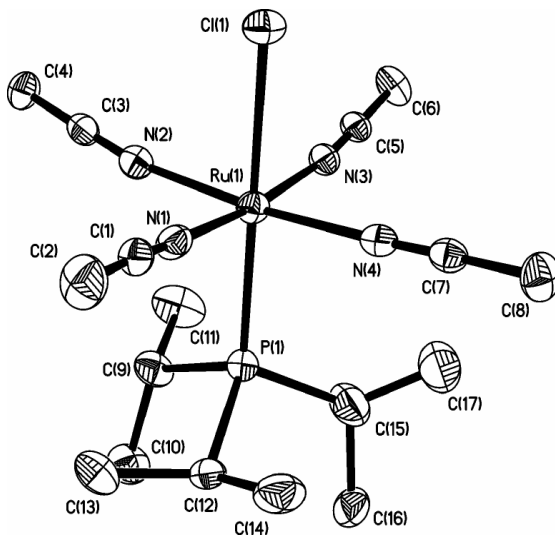
4.3.1. $[RuCl(NCMe)_4(P^iPr_3)](BF_4)$ és származékainak előállítása,
szerkezetazonosításuk

Az 4.3.1. ábrán feltüntetett reakciósor „szolgai” másolását kizárta az, hogy $RuCl_3$ és cod reakciójában dimer helyett polimer képződik, valamint abból nem állítható elő az $\{Ru(OMe)(cod)\}_2$.

Így az acetonitrilben szuszpendált $\{RuCl_2(cod)\}_n$ -t közvetlenül reagáltattam a $[HP^iPr_3](BF_4)$ foszfóniumsóval H_2 atmoszférában (17) egyenlet szerint.



A reakcióban a várt dihidrid helyett $[\text{RuCl}(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)$ képződött, melyet az oldószer eltávolítás után világossárga szilárd anyag formájában nyertem ki. A vegyület összetételét elemvizsgálással határoztam meg, szerkezetére pedig NMR adatokból következtettem. A proton spektrumban csak az acetonitrilekre ($^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 293 K) $\delta = 2,43$ ppm, *s*, 12H, NCCH_3) és a foszfinra ($\delta = 1,22$ ppm, *dd*, $J_{\text{HP}} = 13,2$ Hz, $J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, 18 H, PCHCH_3) 2,4 ppm, *m*, 3H, PCHCH_3) utaló jeleket találtam. A jelek multiplicitása és integrálértéke igazolta, hogy a ruténium környezetében négy acetonitril illetve egy foszfin helyezkedik el. Ez utóbbit alátámasztotta a $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektrum is, ahol egyetlen szinglet látható (CDCl_3 , 293 K, $\delta = 59,8$ ppm).



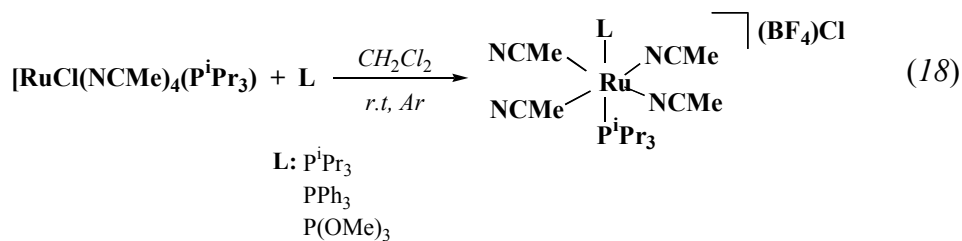
4.3.1.a. ábra: A $[\text{RuCl}(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)$ komplex röntgendiffrakciós szerkezete

A komplexet egykristályként is sikerült előállítanom oly módon, hogy kloroformban oldottam, és dietil-étert rétegeztem az oldatra. A röntgendiffrakciós módszerrel meghatározott szerkezetét a 4.3.1.a. ábra mutatja. A jellemző kötéstávolságokat és szögeket a 4.3.1. táblázatban foglaltam össze.

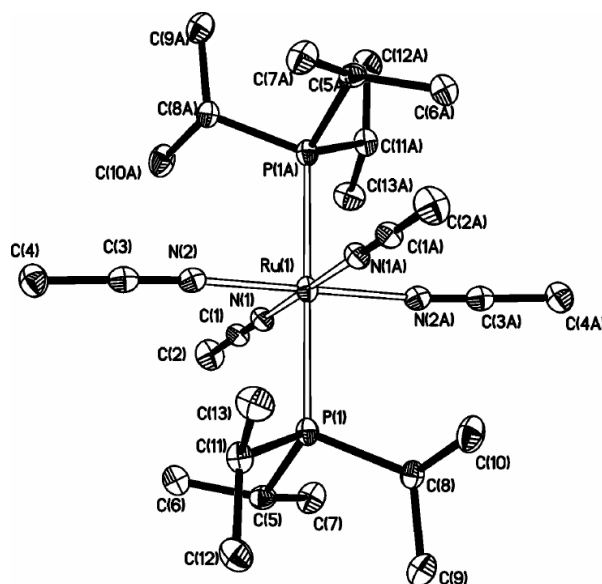
| (Å) | {Ru}-Cl | {Ru}-H ₂ O | {Ru}-P ⁱ Pr ₃ |
|------------------|------------|-----------------------|-------------------------------------|
| Ru(1)-N(1) | 2,011 (2) | 2,005 (4) | 2,019 (3) |
| Ru(1)-N(2) | 2,019 (2) | 2,012 (4) | 2,013 (3) |
| Ru(1)-N(3) | 2,025 (2) | 2,018 (4) | - |
| Ru(1)-N(4) | 2,026 (2) | 2,013 (4) | - |
| Ru(1)-N(1A) | - | - | 2,013 (3) |
| Ru(1)-N(2A) | - | - | 2,019 (3) |
| Ru(1)-C(1) | 2,4713 (8) | - | - |
| Ru(1)-O(1) | - | 2,219 (4) | - |
| Ru(1)-P(1) | 2,3253 (8) | 2,3028 (13) | 2,4440 (9) |
| Ru(1)-P(1A) | - | - | 2,4440 (9) |
| (°, fok) | {Ru}-Cl | {Ru}-H ₂ O | {Ru}-P ⁱ Pr ₃ |
| Cl(1)-Ru(1)-P(1) | 179,7 (39) | - | - |
| O(1)-Ru(1)-P(1) | - | 178,7 (13) | - |
| P(1A)-Ru(1)-P(1) | - | - | 180,0 (3) |
| N(1)-Ru(1)-N(3) | 173,1 (9) | 168 (15) | - |
| N(2)-Ru(1)-N(4) | 173,7 (9) | 174,9 (15) | - |
| N(2A)-Ru(1)-N(2) | - | - | 180,00 (7) |
| N(1A)-Ru(1)-N(1) | - | - | 180,00 (7) |

4.3.1. táblázat: A $[\text{RuCl}(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)$, $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)_2$ és $[\text{Ru}(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2](\text{BF}_4) \cdot (\text{CHCl}_3)$ komplexek kötéstávolságai és kötőszögei

A klorid foszfinokkal ($\text{L} = \text{P}^i\text{Pr}_3, \text{PPh}_3, \text{P}(\text{OMe})_3$) helyettesíthető: a $[\text{RuCl}(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)$ CH_2Cl_2 -ban készített oldatát ekvimoláris mennyiségű foszfinnal (L) szobahőmérsékleten reagáltatva $[\text{RuL}(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)\text{Cl}$ képződik.



A foszfinok belépését bizonyítják az elemanalízis és NMR adatok (3.2.3. fejezet) illetve egy esetben meghatároztam a molekulaszerkezetet is (4.3.1.b. ábra).



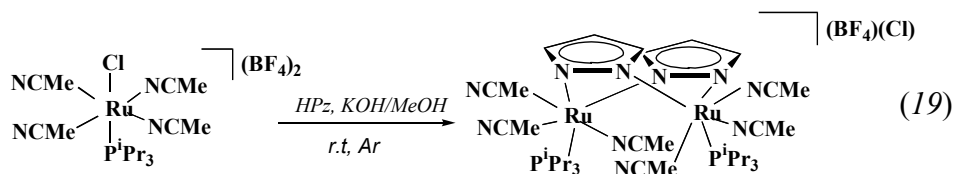
4.3.1.b. ábra: A $[\text{Ru}(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2](\text{BF}_4) \cdot (\text{CHCl}_3)$ komplex röntgendiffrakciós szerkezete

Ennek alapján feltételeztem, hogy a belépő foszfinok mindhárom esetben *transz*-helyzetűek a tri-izopropil-foszfinhoz képest. A $[\text{Ru}(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]^{2+}$ komplex szerkezete hasonló a $[\text{RuCl}(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)]^+$ molekulaszerkezetéhez: mindkét komplex monoklin

kristályrendszerben kristályosodik, s a Ru-N kötéshosszak is közel azonosnak tekinthetők (4.3.1. táblázat). Némi eltérés mutatkozik a Ru-P kötéshosszakban, a két foszfint tartalmazó komplex esetében ez nagyobb, ami a PⁱPr₃ csoport nagy térkitöltésével magyarázható. Ennél az eltérésnél szembeutóbb, hogy a [Ru(NCMe)₄(PⁱPr₃)₂]²⁺ komplexben a P(1A)-Ru(1)-P(1), N(2A)-Ru(1)-N(2) és N(1A)-Ru(1)-N(1) kötésszögek mindegyike 180°, vagyis a molekula teljesen szimmetrikus (4.3.1. táblázat). Ehhez képest torzulás figyelhető meg a [RuCl(NCMe)₄(PⁱPr₃)]⁺ molekulaszervezetében.

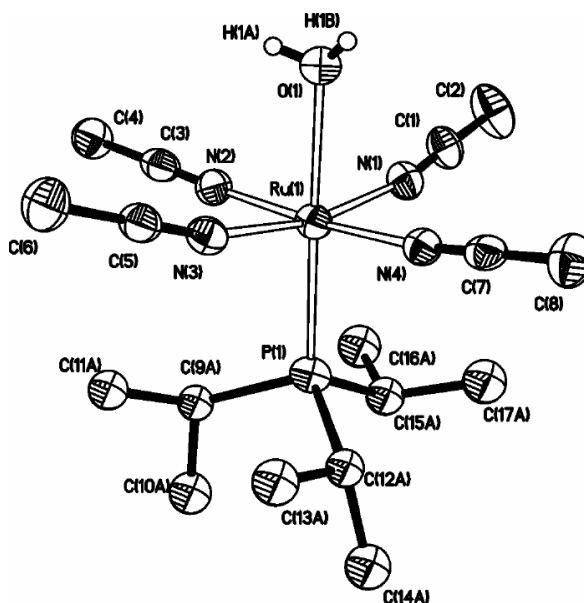
Az (18) egyenlet szerinti reakció L = pirazol (HPz) esetén is végbemegy. A [RuCl(NCMe)₄(PⁱPr₃)](BF₄) és a pirazol CH₂Cl₂-ban készült oldatát egy órán keresztül kevertem szobahőmérsékleten. Az oldószer eltávolítása után fehér színű [Ru(HPz)(NCMe)₄(PⁱPr₃)](BF₄) vegyületet kaptam. A HPz belépését bizonyítják a protonspektrumban megjelenő koordinált pirazolra jellemző csúcsok (¹H NMR (CDCl₃, 293 K), δ 6,49 (s, HPz-CH); 8,09 ppm, s, HPz-N=CH; 14,18 ppm, s, HPz-NH). A protonlecsatolt foszfor spektrumban szintén tapasztalható kémiai eltolódás a klorokomplexhez képest: ³¹P{¹H} NMR (CDCl₃, 293 K): δ = 53,78 (s) ppm.

A [RuCl(NCMe)₄(PⁱPr₃)](BF₄) metanolban készített oldatához KOH/MeOH elegyében oldott HPz-t is adtam. A reakció eredményeként a (19) egyenlet jobb oldalán látható kétmagvú komplex képződött.



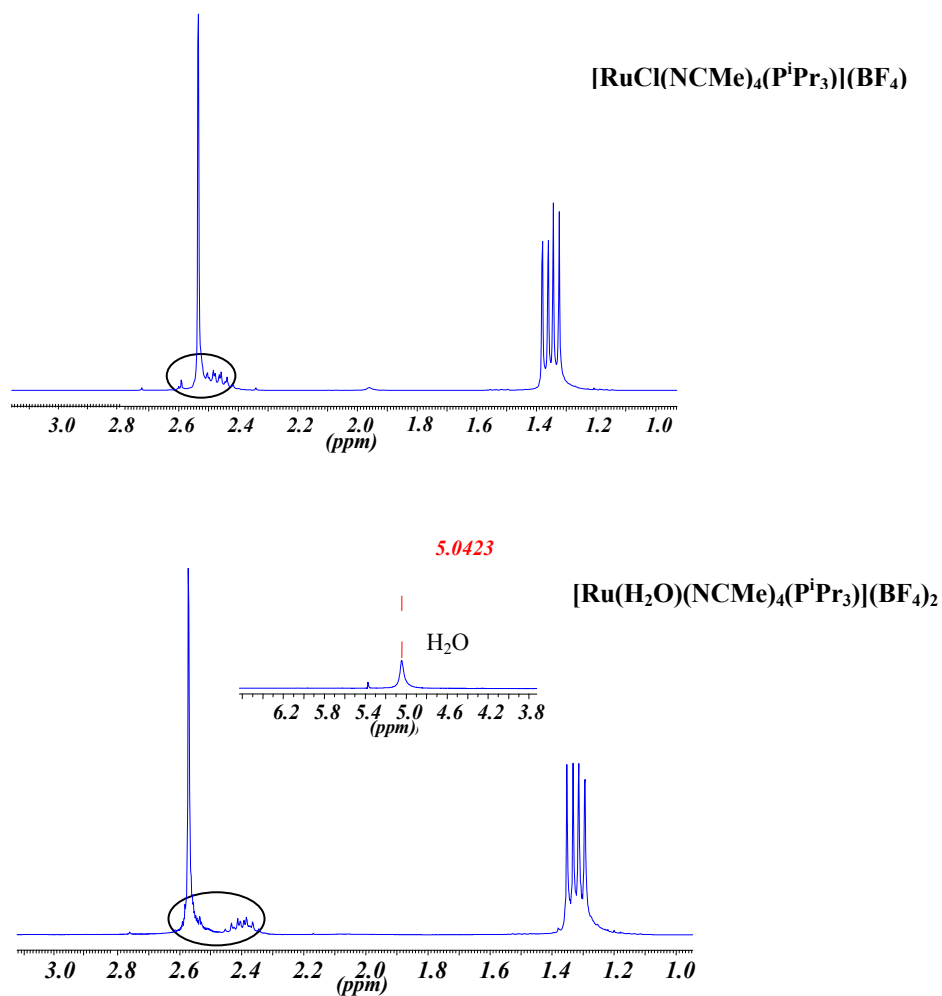
A kétmagvú komplex kialakulását az elemanalízis mellett az is bizonyítja, hogy a $^1\text{H-NMR}$ spektrumban a pirazol $-\text{CH}$ illetve $-\text{N}=\text{CH}$ molekularészletének protonjelei megtalálhatóak ($^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 233 K): δ 6,25 (s) illetve 7,57 (s) ppm), viszont az $-\text{NH}$ csoporté nem (δ 14,18 ppm). Ez úgy magyarázható, hogy a belépő pirazol mindkét nitrogénjén koordinációs kötést létesít a ruténiummal. A képződő kétmagvú komplexet szilárd formában is előállítottam. A komplex rendkívül levegő- és hőmérsékletérzékeny, és bomlás nélkül csak argon alatt, $-70\text{ }^\circ\text{C}$ -on tárolható.

A $[\text{RuCl}(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)$ -ból a klorid eltávolítására több kísérletet is tettem. Végül oly módon valósítottam meg, hogy az acetóban oldott komplexet sztöchiometrikus mennyiségű AgBF_4 -tal reagáltattam. A kloridion helyére a nem szigorúan vízmentesített aceton szennyezője, a víz lépett be.



4.3.1.c. ábra: A $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)] \cdot (\text{BF}_4)_2$ komplex röntgendiffrakciós szerkezete

Az akva-komplex képződését a kloroformban felvett ^1H -NMR spektrumok mutatják (4.3.1.d. ábra):



4.3.1.d. ábra: A $[\text{RuCl}(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)$ és a $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)_2$ komplexek protonspektrumai (CD_2Cl_2 , 293 K)

Az ekvatoriális síkban elhelyezkedő acetonitrilekre jellemző szinglet és P^iPr_3 multipliettje mellett a koordinált víz jele látható $\delta = 5,04$ ppm-nél. A

víz koordinációja a $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektrumban is új jelet eredményez: a klorokomplex $\delta = 59,8$ ppm kémiai eltolódása helyett $\delta = 72,2$ ppm-nél jelentkezik az akvakomplex jele.

A (18) egyenletben feltüntetett szubsztitúciós reakciók mindegyikét elvégeztem az akvakomplexszel is. A két reakciósort összehasonlítva megállapítható, hogy a ligandumok gyorsabban cserélnek a vízzel, mint a halogeniddel.

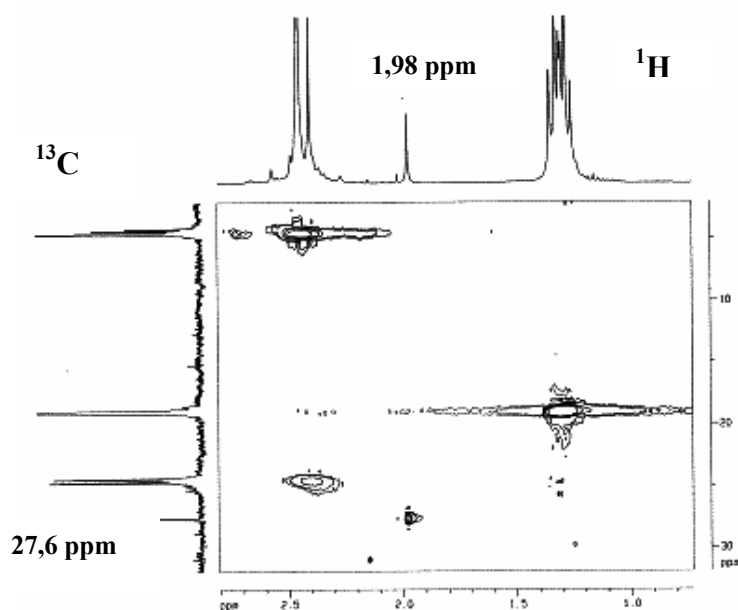
Az akvakomplex és a kálium-pirazolát reakciója során készített NMR-spektrumokban a (19) egyenletben már látott kétmagvú komplex jelei mellett új csúcsok is láthatók az ^1H -NMR (CD_2Cl_2 -ban $T = 253$ K-en: $\delta = 1,98$ (s), $4,10$ (br, s), $16,30$ (s) ppm), a ^{31}P -NMR ($\delta = 51,32$ (s) ppm) valamint a ^{13}C -NMR ($\delta = 27,63$ (s) és $181,0$ (s) ppm) spektrumokban.

A ^{31}P -NMR spektrumban jelentkező „többlet” jel önmagában is új részecskét jelez. A ^1H -NMR spektrumban látott új jelek közül a $\delta = 16,3$ (s) ppm-nél található arra utal, hogy a komplexben egyfogúként koordinálódó pirazol van.

Fontos megemlíteni, hogy a kálium-pirazolát „in situ” módon való előállítása miatt az oldat tartalmazott KOH-t. Acetonitrilt tartalmazó félszendvics Ir-komplexek esetén ui. azt tapasztalták, hogy lúg jelenlétében a koordinált acetonitrilre alkohol vagy víz addicionálódhat. A létrejött amido-komplex molekulaszervezetét is meghatározták, és leírták mind ennek ($-\text{NH}-\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3$ koordinálódik az Ir-hoz), mind az izomer iminol-komplexnek ($-\text{N}=\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3$ csoportot tartalmaz) az NMR jellemzőit [99].

A reakcióelegyem ^1H -NMR spektrumában $\delta = 1,98$ ppm-nél illetve a ^{13}C -NMR spektrumában $\delta = 27,63$ ppm-nél talált jel megegyezett az iminol-komplex metil-csoportjára vonatkozó irodalmi értékekkel.

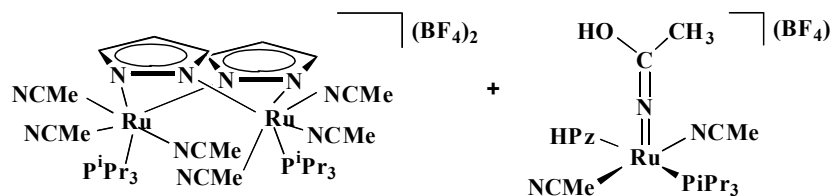
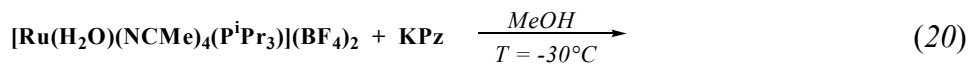
Összetartozásukat alacsony hőmérsékleten felvett kétdimenziós korrelációs spektrumokkal is igazoltam (4.3.1.e. ábra).



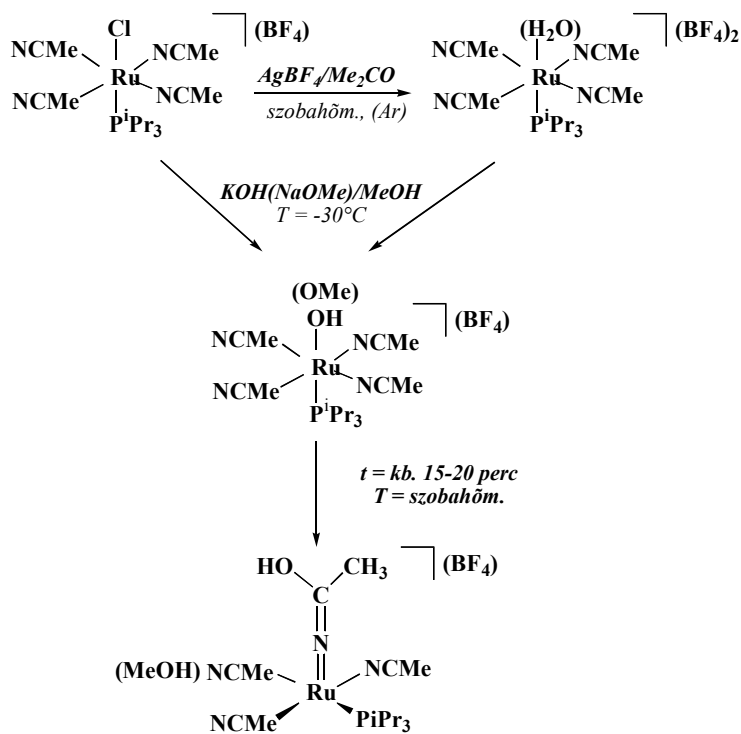
4.3.1.e. ábra: A (20) egyenletben keletkező keverék kétdimenziós proton-szén korrelációs spektrumának egy részlete

Az irodalmival egyezőnek találtam az OH-csoporthoz tartozó (^1H -NMR spektrumban 4,1 ppm-nél található) széles jelet valamint a ^{13}C -NMR spektrumban 181,0 ppm-nél levő csúcsot (a szén és nitrogén közötti kettős kötés bizonyítéka az iminol-csoportban).

Mindezek alapján feltételeztem, hogy a kétmagvú komplex mellett iminol-komplex képződött (20. egyenlet).



Az acetonitril aktiválásában a bázis fontos szerepet tölt be, amit másképpen is igazoltam. A $[\text{RuCl}(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)$ -t metanolban oldva



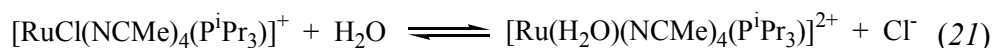
4.3.1.f. ábra: A $[\text{RuCl}(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)$ és $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)_2$ komplexek reakciói lúgos metanolban.

szolvólízist szenved (4.3.2.1.b. ábra). Ha azonban $T = -30$ °C-ra hűtött oldatot szilárd KOH-dal (vagy NaOMe-tal) reagáltattam, majd 15 percre szobahőmérsékletűre melegítettem, a 4.3.1.f. ábrán feltüntetett, iminol-komplex képződött. Ugyanezt a terméket kaptam akkor is, amikor a $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)_2$ -t oldottam lúgos metanolban

4.3.2. A $[\text{RuCl}(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)$ akválódása és a $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)_2$ deprotonálódása

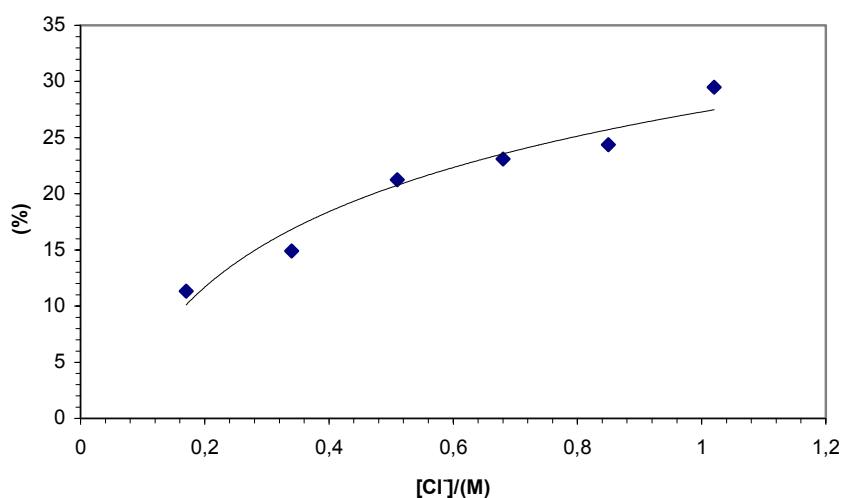
4.3.2.1. A $[\text{RuCl}(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)_2$ szolvólízise vízben és metanolban

A $[\text{RuCl}(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)$ CDCl_3 -ban felvett $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektrumában (298 K-en) egyetlen foszfor jel látható $\delta = 59,8$ ppm-nél. D_2O -ban a komplex feloldódása után közvetlenül $\delta = 66,0$ ppm-nél látható egy jel, mely igen rövid idő múlva egy másikra, a $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)_2$ vizes oldatát jellemzőre cserélődik ($\delta = 69,7$ ppm). Az oldathoz Cl^- -t adva ismét jelentkezik a $[\text{RuCl}(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)]^+$ jele. A spektrális változás a (21) egyenlettel értelmezhető:



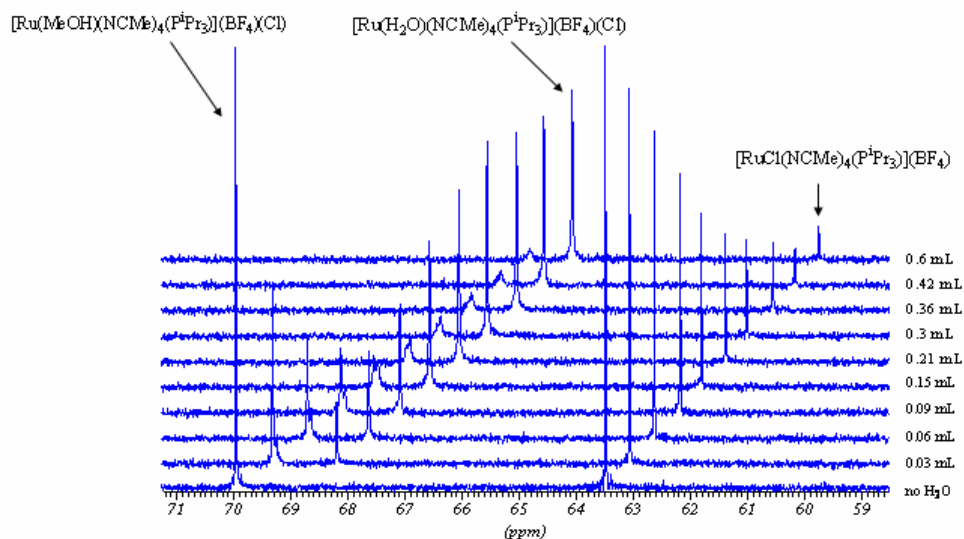
A különböző Cl^- koncentrációk mellett felvett spektrumok alapján, a $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)_2$ és $[\text{RuCl}(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)$ $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR jeleinek integrálásával határoztam meg a komplexek relatív

mennyiségeit (4.3.2.1.a. ábra). Ezen mérések felhasználásával számolt disszociációs egyensúlyi állandó $0,5 \text{ M}^{-1}$ -nek adódott. Ez az adat is jelzi, de az ábrán is leolvasható, hogy a komplexhez képest kb. húszszoros feleslegben hozzáadott Cl^- mellett is csak 30 %-os a $[\text{RuCl}(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)]^+$ aránya.

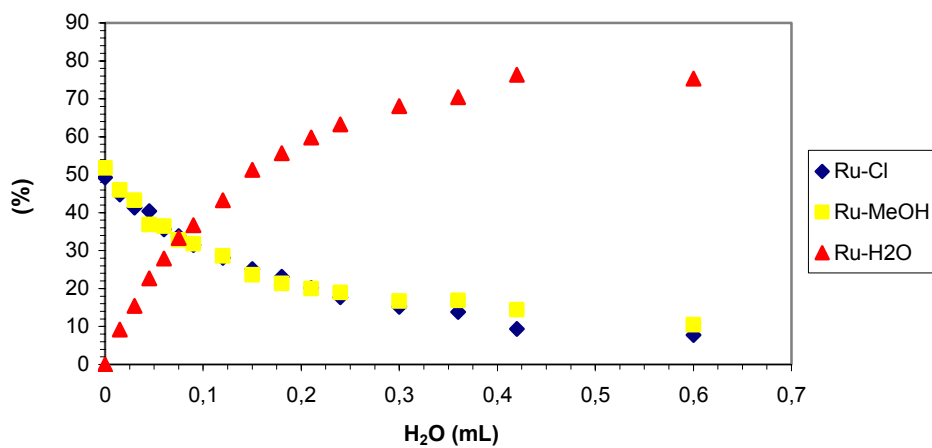


4.3.2.1.a. ábra: A $[\text{RuCl}(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)$ relatív koncentrációja a klorid koncentráció függvényében, $[\text{Ru}] = 0,043 \text{ M}$, 298 K

A $[\text{RuCl}(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)$ CD_3OD -ban készült oldatának $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektrumában a várt egy jel ($\delta = 63,7 \text{ ppm}$) helyett egy másik is jelentkezik ($\delta = 69,8 \text{ ppm}$), melyet a metanolízis révén keletkező $[\text{Ru}(\text{MeOH})(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)(\text{Cl})$ vegyülethez rendeltem. A jelek integrálása alapján a két komplex közel azonos koncentrációjú. Az oldathoz vizet adva a komplexek jeleit fokozatosan egy újabb váltja fel ($\delta(\text{P}) = 68,7 \text{ ppm}$), amely a $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)(\text{Cl})$ komplexre jellemző.



4.3.2.1.b. ábra: A metanolban oldott $[\text{RuCl}(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)$ ^{31}P -NMR spektruma különböző víztartalom esetén, ($V_{\text{MeOD}} = 0,6 \text{ mL}$)



4.3.2.1.c. ábra: A $[\text{RuCl}(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)$, $[\text{Ru}(\text{MeOH})(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)(\text{Cl})$ és a $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)(\text{Cl})$ komplexek relatív mennyisége a hozzáadott vízmennyiség függvényében ($V_{\text{MeOH}} = 0,6 \text{ mL}$)

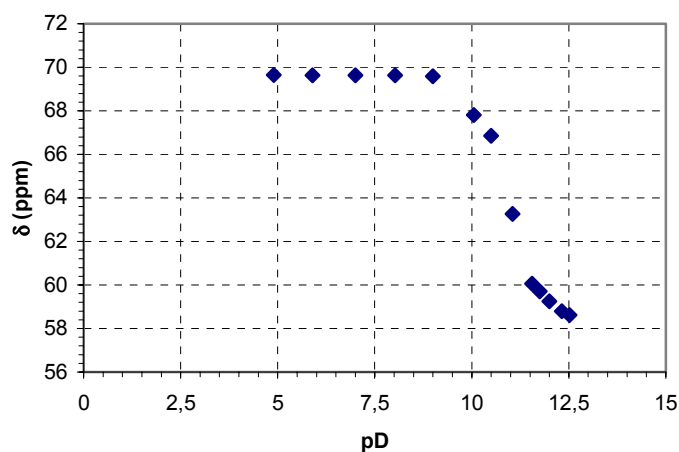
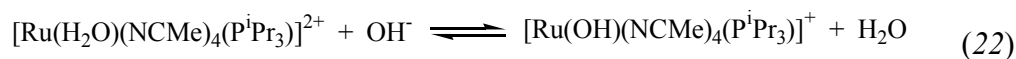
Az egyes részecskékhez tartozó jelek integrálása után kiszámoltam a részecskék eloszlását a víztartalom függvényében (4.3.2.1.c. ábra).

A $[\text{RuCl}(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)]^+$ és a $[\text{Ru}(\text{MeOH})(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)]^{2+}$ koncentrációja párhuzamosan változik, és MeOH/H₂O 1:1 aránynál sem válik zérussá.

4.3.2.2. A $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)_2$ komplex savi disszociációs állandójának ($\text{p}K_a$) meghatározása

A $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)_2$ $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektruma széles pH-tartományban azonos, de $\text{pH} > 9$ oldatokban a kémiai eltolódás értéke fokozatosan csökken (4.3.2.2. ábra).

Feltételeztem, hogy a jelenség háttérben a koordinált víz deprotonálódása áll:



4.3.2.2. ábra: A növekvő bázicitás hatása a $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)_2$ komplex ^{31}P jelének eltolódására. $[\text{Ru}] = 0,03 \text{ M}$, 298 K

A 4.3.2.2. ábrán látható titrálási görbe adataiból a PSEQUAD program segítségével állapítottam meg a (21) egyensúlyra vonatkozó pK_a -t, melyet a D_2O használata miatt az (16) egyenlet szerint korrigáltam [96]. Ennek eredményeként $pK_a = 11,36$ -t kaptam.

4.3.3. $[RuCl(NCMe)_4(P^iPr_3)](BF_4)$ és $[Ru(H_2O)(NCMe)_4(P^iPr_3)](BF_4)_2$ komplexek alkalmazása katalitikus folyamatokban

4.3.3.1. Fenilacetilén hidroszililezése

A komplexek katalitikus sajátságait fenilacetilén hidroszililezésében hasonlítottam össze. Oldószerül azért választottam az 1,2-diklór-etánt (1,2-DCE), mert ebben az apoláris közegben nem kell számolni a komplexek szolvólízisével.

Kísérleti körülményeim között a $[Ru(H_2O)(NCMe)_4(P^iPr_3)](BF_4)_2$ aktívabb katalizátora a folyamatnak (4.3.3.1. a. táblázat).

| Katalizátor | $[Ru(Cl)(NCMe)_4(P^iPr_3)](BF_4)$ | | | $[Ru(H_2O)(NCMe)_4(P^iPr_3)](BF_4)_2$ | | |
|-----------------------------|-----------------------------------|-----------|-----------|---------------------------------------|-----------|-----------|
| | 30 | 120 | 1010 | 30 | 120 | 240 |
| Idő (perc) | 30 | 120 | 1010 | 30 | 120 | 240 |
| Konverzió (%) | 19 | 21 | 44 | 32 | 48 | 77 |
| Sztirol (%) | 18,7 | 15,5 | 7,9 | 11,6 | 9,7 | 9,2 |
| α -alkenil-szilán(%) | 1,7 | 3,6 | 2,3 | 0,9 | 1,3 | 1,4 |
| Z-alkenil-szilán(%) | 71,9 | 71,4 | 84,3 | 82,9 | 78,7 | 79,2 |
| Szilil-acetilén(%) | 3,8 | 3,0 | 1,2 | 3,8 | 3,7 | 3,2 |
| E-alkenil-szilán(%) | 3,9 | 6,5 | 4,2 | 1,2 | 6,5 | 7,0 |

4.3.3.1.a. táblázat: Fenilacetilén hidroszililezése $[RuCl(NCMe)_4(P^iPr_3)](BF_4)$ és $[Ru(H_2O)(NCMe)_4(P^iPr_3)](BF_4)_2$ katalizátorokkal 1,2-diklór-etánban; $[Ru] = 0,01$ mmol, Ru: fenilacetilén: $HSiEt_3 = 1: 50: 100$, $T = 25^\circ C$, 2 cm^3 1,2-DCE

Ahogy a 2.2.2.2.a. ábrán bemutattam, ebben a reakcióban ötféle termék keletkezhet. Közülük főként a Z-alkenilszilán képződését segíti elő mindkét katalizátor. A $[\text{RuCl}(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)$ katalizálta reakció első fél órájában jelentős a sztirol mennyisége is, melynek időbeli csökkenésével növekszik a Z-alkenilszilán mennyisége.

A $[\text{RuCl}(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)$ kisebb katalitikus aktiválását azzal értelmezzük, hogy a halogenid nehezebben szubsztituálható (hasonló megfigyelést már a 4.3.1. fejezetben tárgyalt szubsztitúciós reakcióknál is említettünk).

A koordinált víz könnyű helyettesítésének fontosságát támasztja alá az a tény is, hogy a $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)_2$ katalizálta reakciók konverziója csökken, ha oxigént tartalmazó, gyengén koordinálódó oldószert alkalmazunk a diklór-etán helyett (4.3.3.1.b. táblázat). Bár mindhárom oldószerben a Z-alkenilszilán a főtermék, ennek mennyisége 1,2-DCE > acetone > THF sorrendben csökken, és párhuzamosan nő a sztirol részaránya, mely THF-ben megközelíti a 30%-t.

| | Konv. (%) | Sztirol (%) | α - (%) | Z (%) | Szilil- acet. (%) | E (%) | idő (perc) |
|--------------------|--------------|----------------|-------------------|----------|-------------------------|----------|---------------|
| 1,2-DCE | 81 | 6,0 | 0,5 | 87,5 | 3 | 3 | 1429 |
| Me ₂ CO | 21 | 12 | 2 | 75 | 8 | 3 | 1478 |
| THF | 13 | 28 | 0,0 | 60 | 6 | 5 | 1381 |

4.3.3.1.b. táblázat: A fenilacetilén $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)_2$ által katalizált hidroszililezése különböző oldószerekben

$n(\text{Ru}) = 0,02$ mmol, Ru:alkin:HSiEt₃ = 1:100:100, $T = 60^\circ\text{C}$, 8 cm³ oldószert

A szelektivitásra jelentős hatást gyakorol a reaktánsok aránya is. A fenilacetilén és a HSiEt₃ koncentrációjának közelítésével a sztirol részaránya növekszik. Talán ennél is jellemzőbb, hogy ezzel párhuzamosan

a *E*-sztiril-szilán képződése háttérbe szorul, és a *Z*-izomer kerül túlsúlyba. (4.3.3.1.c. táblázat).

A konverzió növelhető, a sztírol képződése pedig visszaszorítható a hőmérséklet emelésével illetve a HSiEt₃ helyett HSiMe₂Ph alkalmazásával

| Termékeloszlás (%) | Ru:fenilacetilén:HSiEt ₃ | | |
|-----------------------------|-------------------------------------|-----------|-----------|
| | 1:20:100 | 1:50:100 | 1:100:100 |
| Konverzió | 100 | 33 | 20 |
| Sztírol (%) | 0,5 | 11 | 9 |
| α-alk.szilán (%) | 0,5 | 1 | 0,5 |
| <i>Z</i> -alkenil-szilán(%) | 61 | 83 | 86 |
| Szilil-acetilén (%) | 0 | 4 | 2,5 |
| <i>E</i> -alkenil-szilán(%) | 38 | 1 | 2 |

4.3.3.1.c. táblázat: A reaktánsok arányának hatása a fenilacetilén [Ru(H₂O)(NCMe)₄(PⁱPr₃)](BF₄)₂ által katalizált hidroszililezésére

n(Ru): 0,01 mmol, *T* = 25°C, 2 cm³ 1,2-DCE, *t* = 30 perc

Kihasználva a [Ru(H₂O)(NCMe)₄(PⁱPr₃)](BF₄)₂ vízoldhatóságát, katalizátorként alkalmaztam azt a kevésbé tanulmányozott vizes-szerves kétfázisú hidroszililezésben (4.3.3.1.d. táblázat).

| T (°C) | Konv. (%) | Sztírol (%) | <i>Z</i> (%) | α- (%) | Szilil-acet (%) | <i>E</i> (%) | szilán |
|--------|------------|-------------|--------------|--------|-----------------|--------------|-----------------------|
| 25 | 4 | 20,0 | 77 | 0,5 | 0,5 | 2 | HSiEt ₃ |
| 60 | 27 | 9,5 | 81,5 | 1,5 | 3,0 | 4,5 | HSiEt ₃ |
| 25 | 4,0 | 43 | 44 | 2 | 0 | 11 | HSiMe ₂ Ph |
| 60 | 49 | 13,5 | 69,0 | 3 | 0,5 | 14 | HSiMe ₂ Ph |

4.3.3.1.d. táblázat: A hőmérséklet és a hidroszilán minőségének hatása a fenilacetilén

[Ru(H₂O)(NCMe)₄(PⁱPr₃)](BF₄)₂ által katalizált hidroszililezésére

[Ru]: 0,01 mmol, Ru: fenilacetilén: HSiR₃ = 1: 20: 100,

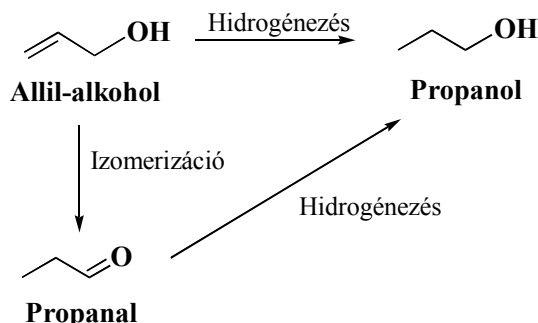
1 cm³ puffer (pH = 7.5)/1 cm³ 1,2-DCE, *t* = 2 óra

Összehasonlítva a 4.3.3.1.d. táblázat első sorát a 4.3.3.1.c. táblázat első oszlopával megállapítható, hogy a vizes fázis jelenléte nagymértékben csökkenti a konverziót. Míg 1,2-diklór-etánban fél óra alatt elfogy a szubsztrátum, addig a kétfázisú reakcióban két óra alatt is csak kb. 5 %-os konverzió érhető el. Jelentős a különbség a szelektivitásban is: míg diklór-etánban csaknem kizárólag a β -sztiril-sztirolok képződnek (a *Z*-izomer kb. 1,7-szer nagyobb mennyiségben mint az *E*), addig a kétfázisú rendszerben a sztírol mennyisége a termékek egyötödét teszi ki. A β -sztiril-sztirolok közül főleg a *Z*-termék képződik.

A konverzió növelhető, a sztírol képződése pedig visszaszorítható a hőmérséklet emelésével illetve a HSiEt₃ helyett HSiMe₂Ph alkalmazásával. Ez utóbbival végzett, szobahőmérsékletű reakcióban a termékeknek a fele, míg $T = 60\text{ °C}$ -on már csak harmada a hidrogénezett termék. A hőmérséklet emelése kedvez a *Z* izomer képződésének a *Z/E* arány 4-ről 5-re változott.

4.3.3.2. Allil-alkoholok hidrogénezése

Az allil-alkohol $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)_2$ által katalizált vizes közegű hidrogénezését is vizsgáltam. A reakcióban nemcsak a megfelelő telített alkohol, hanem redox izomerizáció révén oxo-vegyület is keletkezhet (4.3.3.2. ábra).



4.3.3.2. ábra: Allil-alkohol hidrogénezése és redox izomerizációja

Atmoszférikus nyomáson a konverzió kicsi, de $p = 10$ baron csaknem teljesen végbemegy a reakció. A reakciótermékeket a vizes oldat $^1\text{H-NMR}$ spektuma alapján azonosítva megállapítottam, hogy kb. kétszer annyi propanol képződik, mint aldehid (4.3.3.2.a. táblázat). Időben nem vizsgáltam a reakciót, így arra nézve nincs információ, hogy a propanol a kiindulási vegyület közvetlen hidrogénezése révén, vagy a propanal telítése révén keletkezik.

| $p(\text{H}_2)$ (bar) | $[\text{HSiEt}_3]/[\text{Ru}]$ | Propanol (%) | Propanal (%) | Σ termék (%) |
|-----------------------|--------------------------------|--------------|--------------|---------------------|
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1 | 12,5 | 7,2 | 4,4 | 11,6 |
| 1 | 100 | 61,2 | 5,9 | 67,1 |
| 10 | 0 | 63,2 | 30,0 | 93,2 |

4.3.3.2.a. táblázat: Allil-alkohol hidrogénezése és redox izomerizációja

$[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)_2$ katalizátorral

$n(\text{Ru}) = 0,01$ mmol, $n(\text{allil-alkohol}) = 1$ mmol, 3 cm^3 víz,

$T = 80^\circ\text{C}$, $t = 90$ perc

Atmoszférikus nyomáson úgy is végeztem kísérletet, hogy a reakcióhoz trietil-szilánt adtam. Az volt az elképzelés, hogy a szilán és a

komplex reakciójában olyan katalitikusan aktív részecskét alakítok ki, mely a $p = 1$ bar H_2 -nel is hatékonyan reagál. Független kísérletekkel azonban meggyőződtem arról, hogy a konverzió növekedése annak köszönhető, hogy a szilán a hidrogénforrás szerepét töltötte be (4.3.3.2.a. táblázat).

A geraniol és az 1-oktén-3-ol az allil-alkoholhoz hasonlóan alig hidrogéneződik atmoszférikus nyomáson. Ha azonban a katalizátort nem vízben, hanem $pH = 7,5$ pufferben oldjuk, az 1-oktén-3-ol reakciója nagyon meggyorsul. (4.3.3.2.b. táblázat).

| | \sum termék (%) Deszt.víz | \sum termék (%) pH=7,5 | Idő (h) |
|---------------|--------------------------------|-----------------------------|---------|
| Allil-alkohol | 0 | 4,5 | 1,5 |
| 1-oktén-3-ol | 2 | 76 | 1,5 |
| Geraniol | 2,4 | 6,3 | 5 |

4.3.3.2.b. táblázat: A pH hatása az allil alkoholok $[Ru(H_2O)(NCMe)_4(P^iPr_3)](BF_4)_2$ által katalizált hidrogénezésében

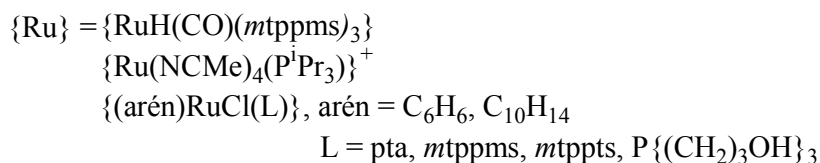
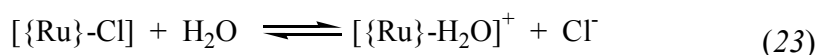
$n(Ru) = 0,01$ mmol, $n(\text{szubsztrátum}) = 1$ mmol, 3 cm^3 víz (puffer), $T = 80^\circ C$, $p(H_2) = 1$ bar, $t = 90$ perc,

Főként izomerizáció játszódik le: kb. hat és félszer annyi 3-oktanon keletkezik, mint 3-oktanol.

4.4. Általános következtetések. A komplexek szolvolitikus reakciói és a klorokomplexek hidrolízisének szerepe a katalízisben

A szerves oldószerben illetve vízben végrehajtott hidrogénezés összehasonlításakor három lényeges eltérésről tettem említést a 4. oldalon. Egy újabb paraméter jelentőségét mutatom be nagyjából saját, helyenként irodalmi példákkal alátámasztva.

Doktori értekezésem előző három fejezetében klorokomplexeket állítottam elő, és bizonyítottam, hogy azok vízben akválódnak:



A $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtpms})_3]$ és a $[\text{RuCl}(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)$ esetén az akválódásra jellemző egyensúlyi állandókat is meghatároztam. Szobahőmérsékleten az egyensúly mindkét esetben az akvakomplexek irányában van eltolódva (a folyamat hajtóereje a létrejött ionok hidratálása révén keletkező energianyereség lehet).

Az irodalomban elvéve ugyan, de található utalás e jelenségre. A félszendvics komplexek prekursora, a $[\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}_2]$ éppen az akválódás révén válik vízoldhatóvá. Ugyanerre mutattak rá a $[\text{RuCl}(\text{aa})(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})]$, $[\text{MCl}(\text{aa})(\text{Cp})]$ (M = Ir, Rh) [40-42] és a $[\text{RuCl}_2(\text{bmim})(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})]$ [44] félszendvics komplexekkel kapcsolatban, melyeket vizes-

szerves kétfázisú hidrogénezési és hidrogénátviteli reakciókban alkalmazták katalizátorként.

A spontán disszociáció ismerete mentesítheti a kutatót a fáradságos szintézisektől is: pl. a $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})_2]$ és pta „in situ” reakciójának terméke hasonló aktivitást mutatott a bikarbonát hidrogénezésében, mint a preparált $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$. A ketonok kétfázisú, enantioszelektív redukcióját ugyancsak olyan vízoldható, félszendvics komplexszel végezték, melyet az $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})_2]$ és a prolinamid „in situ” reakciójában nyertek [38,39].

Fontos felhívni azonban a figyelmet arra, hogy a (23) folyamatot klorid hozzáadásával az alsó nyíl irányába lehet eltolni, ami a töltés nélküli részecske vízből való kiválásához is vezethet. Az általam előállított félszendvics komplexek és a $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtpms})_3]$ vízoldható foszfinjaik révén oldódnak vízben, így klorid hozzáadásakor is oldatban maradnak. A rendszerhez adott halogenid azonban jelentős befolyást gyakorol az akválódás mértékére.

Ha nem kloridot, hanem egyéb halogenidet juttatunk a rendszerbe, akkor további részecskék (bromo-, jodokomplexek) is könnyedén képződnek, melyek katalitikus aktivitása jelentősen eltérhet. Ezt igazoltam pl. a fenilacetilén $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtpms})_3]$ által katalizált hidroszililezési reakciójában, amikor is a konverzió azonos halogenidkoncentráció mellett a $\text{Cl}^- \rightarrow \text{I}^-$ irányába csökkent. Éppen ellentétes hatást tapasztaltak az aldehidek $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtpms})_2\}]$ [100] ill. $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppts})_2\}]$ [101] által katalizált hidrogénezésében: NaI jelentősen meggyorsította a redukciót, és a reakció szelektivitására is hatást gyakorolt.

A katalitikus reakciók elősegítésére számos, látszólag „ártalmatlan”, közönséges halogenid-tartalmú adalékot használnak: vizes közegű reakcióknál elegendő a pH beállítására alkalmazott sósavra vagy a pufferek alkotóira utalnom. A vizes-szerves kétfázisú reakciókban az anyagtranszportot fázisátvivőkkel is elősegítik, melyek közül leggyakrabban a N(alkil)₄-halogenideket alkalmazzák.

Vizes közegben bizonyos szubsztrátumokat (pl. aminokat, aminosavakat) sósavval képzett sóik formájában használják, és ezekkel jelentős mennyiségű kloridot is oldatba visznek. A kvaterner ammónium csoportot tartalmazó [ptaMe]⁺ legegyszerűbben metil-jodiddal állítható elő, amely a ligandummal azonos mennyiségben növeli az oldat jodid-koncentrációját.

Áttételesen a halogenid koncentrációja befolyásolja a hidroxokomplexek mennyiségét is, hiszen azok az akvakomplexek deprotonálódása révén jönnek létre –méréseim alapján- a pH > 11 oldatokban. Ezek katalitikus hatása szintén eltérhet mind az akva-, mind a klorokomplexek aktivitásától.

A disszertációmban vizsgált reakciókban a függetlenül előállított kloro- ill. akvakomplexek közül az utóbbiak katalitikus aktivitása rendre elmaradt a klorokomplexekétől. Végiggondolva azt a folyamatot, hogy a szubsztrátumnak a katalizátorhoz való kötődése feltételezi egy „üres” (oldószer által elfoglalt) koordinációs hely meglétét, a spontán disszociáció lejátszódását a katalízis szempontjából kedvezőbbnek vártuk.

További tanulmányok szükségesek ahhoz, hogy a halogenidek hatását értelmezhessek, és megtervezhessek azt, hogy milyen adalékkal tudjuk a reakciók konverzióját és szelektivitását kedvezően befolyásolni.

5. Összefoglalás

Munkám során új, vízdoldható Ru(II)-foszfin komplexeket állítottam elő aromás vegyületet (arén = benzol, *p*-cimol) tartalmazó Ru-dimer, $[\{\text{RuCl}_2(\text{arén})\}_2]$ ill. ciklooktadiénnel (cod) képzett polimer, $[\{\text{RuCl}(\text{cod})\}_n]$ ismert foszfinokkal való reakcióiban. Összesen 16 komplexet preparáltam szilárd formában, melyek közül ötnek a molekulaszervezetét röntgendiffrakciós módszerrel is meghatároztam.

A $[\text{RuCl}_2(\text{arén})(\text{L})]$ típusú vegyületek (L = pta, *mtp*pms, *mtp*pts, $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$) mindegyikét oly módon állítottam elő, hogy a megfelelő Ru-dimer és foszfin metanolos oldatát 6-24 óráig inert atmoszférában forraltam.

A $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})(\text{mtppts})]\text{Cl}$ -t a $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ és ekvivalens mennyiségű *mtp*pts metanolos oldatának 5 órán keresztüli forralásával nyertem.

Az előállított félszendvics Ru(II)-foszfin komplexek közül meghatároztam a $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{pta})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ és a $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{mtp}p\text{ms-gua})]$ szerkezetét röntgendiffrakciós módszerrel, és azokat nagymértékben hasonlónak találtam az ismert $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ szerkezetéhez.

A $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtp}p\text{ms})_3]$ -t $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ és *mtp*pms közötti ligandumcsere reakcióban, THF/ CHCl_3 1:1 arányú elegyében állítottam elő. A komplex vízben való oldásakor akvakomplex képződik, melyet függetlenül is előállítottunk szilárd formában úgy, hogy az irodalom szerint preparált $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{NCMe})_4(\text{PPh}_3)_2]$ -t valamint 4,5 ekvivalens *mtp*pms-t THF/ CHCl_3 2:1 arányú elegyében, $T = 40^\circ\text{C}$ -on, 48 óráig kevertem.

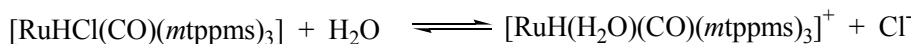
Acetonitrilben szuszpendált [$\{\text{RuCl}_2(\text{cod})\}_n$]-hez $[\text{HP}^i\text{Pr}_3](\text{BF}_4)$ -t adva $[\text{RuCl}(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)$ -t állítottam elő. A komplex (nem szigorúan vízmentesített) acetonban készült oldatához AgBF_4 -t hozzáadva nyertem a $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)_2$ -t. Mindkét komplexből $L = \text{P}^i\text{Pr}_3$, $\text{P}(\text{OMe})_3$, PPh_3 , HPz , MeOH , NCMe , $\text{HN}=\text{CPh}_2$ nukleofilokkal $[\text{Ru}(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)(L)](\text{BF}_4)(\text{X})$ ($\text{X} = \text{BF}_4^-$, Cl^-), KPz pedig $[(\text{P}^i\text{Pr}_3)(\text{NCMe})_3\text{Ru}(\mu\text{-pz})_2\text{Ru}(\text{NCMe})_3(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)_2$ összetételű kétmagvú komplex keletkezik.

Multinukleáris NMR-mérésekkel kimutattam, hogy a $[\text{RuCl}(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)$ valamint a $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)_2$ komplexekben kötött acetonitrilek egyikére lúgos metanolban alkohol/vagy víz addíciónálódik, aminek eredményeként a megfelelő iminol-komplex képződik.

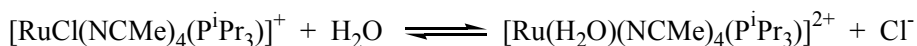
A $[\text{RuCl}(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)$, a $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)_2$ és a $[\text{Ru}(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2] \cdot (\text{BF}_4)(\text{CHCl}_3)$ vegyületeknek a molekulaszervezetét röntgendiffrakciós adatok alapján is meghatároztam.

^{31}P -NMR mérésekkel kimutattam, hogy az előállított klorokomplexek vízben akválódnak.

A $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtpms})_3]$ és a $[\text{RuCl}(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)$ komplexek esetén meghatároztam az akválódási folyamatok egyensúlyi állandóit. Mindkét esetben a komplex vizes oldatait NaCl oldattal titráltam, majd a különböző Cl^- koncentrációk mellett felvett spektrumokból a $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR jelek integrálásával meghatároztam a klorokomplexek és az akvakomplexek relatív mennyiségét, és kiszámoltam a disszociációs egyensúlyi állandókat:



$$K = 9,8 \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ (293 K)}.$$



$$K = 0,5 \text{ M}^{-1} \text{ (293 K)}$$

Méréseim azt is igazolták, hogy a $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtppps})_3]$ metanolízise nem, de a $[\text{RuCl}(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)$ -é lejátszódik.

Kimutattam, hogy az akvakomplexek ($[\text{RuH}(\text{H}_2\text{O})(\text{CO})(\text{mtppps})_3]^+$, $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)_2$) az oldat pH-jától függően hidroxokomplexekké alakulnak, és meghatároztam az ezekre az egyensúlyokra vonatkozó állandókat. A $\text{pH} > 9$ oldatokban a $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektrumokban a foszfor jelek kémiai eltolódás értéke fokozatosan változik. A kémiai eltolódások pH függvényében történő ábrázolásával a pH-potenciometrikus titráláshoz hasonló görbéket kaptam; a titrálási adatokból a PSEQUAD program segítségével meghatároztam a $\text{p}K_a$ értékeket: $[\text{RuH}(\text{H}_2\text{O})(\text{CO})(\text{mtppps})_3](\text{BF}_4)$, esetén $\text{p}K_a = 11,97$, míg $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)_2$ esetén $\text{p}K_a = 11,36$.

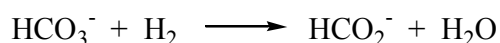
Vizsgáltam az $[\{\text{RuCl}_2(\text{arén})\}_2]$ -t és vízdoldható foszfin ($\text{L} = \text{pta}$, mtppps , mtppts) egyaránt tartalmazó oldatok valamint a H_2 kölcsönhatását: $p = 10\text{-}100$ bar nyomáson többféle hidrido komplexet azonosítottam. Ezek közül néhánynak a képződését HCOONa -tal való reakcióban is észleltem.

Az $[\text{L}]/[\text{Ru}]$ aránytól, a hőmérséklettől, a hidrogén nyomásától és a reakcióidőtől függően különféle hidridek képződnek, melyek közül a vizsgált rendszerek mindegyikében a $[\text{RuH}(\text{arén})\text{L}_2]^+$ volt az uralkodó forma.

Az új, vízdoldható Ru(II)-foszfin komplexeket katalizátorként használtam hidrogénezési és hidroszililezési reakciókban

a./ Az un. „in situ” módon kialakított $[\text{RuCl}_2(\text{arén})(\text{L})]$ ($\text{L} = \text{pta}, \text{mtppts}$) illetve az izolált $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ komplexeket sikerrel alkalmaztam a HCO_3^- vizes közegű hidrogénezésében katalizátorként.

Kimutattam, hogy D_2O -ban a $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ által katalizált reakcióban nemcsak HCOO^- ,



hanem deuterált formiát, DCOO^- is képződik.

A reakciók előrehaladását ^{13}C NMR spektrumok alapján követve meghatároztam az óránkénti katalitikus ciklusszámokat (TOF). A $[\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}_2] + 4 \text{pta}$ „in situ” kialakított katalizátorral, $p(\text{H}_2) = 100$ bar nyomáson, a hőmérséklettől illetve a $[\text{L}]/[\text{Ru}]$ aránytól függően $\text{TOF} = 22\text{-}409 \text{ h}^{-1}$ közötti értékeket nyertem.

b./ Fahéjaldehid hidrogénezése

A fahéjaldehid $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ által katalizált hidrogénezését vizes-szerves kétfázisú kevert rendszerben különböző H_2 nyomáson és hőmérsékleten, HCOONa jelen- és távollétében vizsgáltam. Megállapítottam, hogy hidrogénezés csak $p > 10$ bar nyomáson játszódik le, és a fahéjalkohol a főtermék.

Hidrid kialakítására alkalmas, kis mennyiségű formiát ($[\text{HCOONa}]/[\text{Ru}] = 2$) jelenlétében a hidrogénezés mértéke jelentősen megnő, és párhuzamosan $\text{aC}=\text{C}$ kötés redukciója kerül előtérbe.

c./ Igazoltam, hogy a független módszerrel előállított akvakomplexek és klorokomplexek hidrogénezési és hidroszililezési reakciókban mutatott

katalitikus hatásai különböznek mind szerves, mind vizes-szerves kétfázisú rendszerekben.

A $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtppps})_3]$ és a $[\text{RuH}(\text{H}_2\text{O})(\text{CO})(\text{mtppps})_3]^+$ komplexek katalitikus aktivitását a fahéjaldehid és fenilacetilén hidrogénezési illetve a fenilacetilén hidroszililezési reakciójában tanulmányoztam.

Metanolban, atmoszférikus H_2 nyomáson mindkét komplex a fenilacetilén sztirollá való hidrogénezését katalizálja. A $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtppps})_3]$ katalizálta folyamat lényegesen gyorsabb, mint ami a $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{H}_2\text{O})(\text{mtppps})_3]^+$ jelenlétében tapasztalható ($t_{1/2} = \sim 50$ perc ill. ~ 400 perc $T = 60$ °C-on).

A fahéjaldehid MeO-celloszolvbán végzett hidrogénezésekor mindkét katalizátor főként a telítetlen alkohol képződését segíti elő: a kationos komplexszel végzett reakcióban a szelektivitás csaknem teljes, igaz a konverzió kismértékben elmarad a $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtppps})_3]$ -tal mérttől.

A fenilacetilén hidroszililezési reakcióiban főként β -sztiril-szilán (*Z* és *E* izomerjei) és sztírol keletkezett mind egy-, mind kétfázisú rendszerekben.

MeO-celloszolvbán a klorokomplex (ebben az oldószerben nem szolvatizál) a *Z*- sztiril-szilán képződését segíti elő, míg az akvakomplex elsősorban a fenilacetilén hidrogénezését katalizálja a klorokomplexénél lényegesen kisebb aktivitással.

A víz-diklór-etán kétfázisú rendszerben vizsgálva ugyanezt a reakciót megállapítottam, hogy

- a hidroszilán minősége és mennyisége is hatást gyakorol a katalízisre: a HSiMe_2Ph -nal gyorsabb a reakció, mint HSiEt_3 -nal. A szilán

feleslege elsősorban a reakció sebességére és nem a szelektivitásra van hatással.

- a levegő jelenléte nem befolyásolja lényegesen sem a konverziót, sem a szelektivitást.
- víz helyett vizes fázisként pH = 7,5 puffert alkalmazva csökken a konverzió, de nő a szelektivitás a *Z*-sztiril-szilán javára
- a halogenidek (Cl⁻, Br⁻, I⁻) közül a klorid jelenlétében érhető el a legnagyobb konverzió. Koncentrációjának növelésével változik a szelektivitás is: a sztirol és *E*-sztiril-szilán rovására nő a *Z*-izomer mennyisége.

A $[\text{RuCl}(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)$ és $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)_2$ komplexek katalitikus aktivitását ugyancsak a fenilacetilén hidroszililezési reakcióiban hasonlítottam össze. Következtetésem:

- 1,2-diklór-etánban az alkalmazott körülmények között a $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)_2$ az aktívabb katalizátor.
- 1,2-diklór-etán helyett acetonban vagy THF-ban végezve a reakciót a konverzió jelentősen csökken. Bár mindhárom oldószerben a *Z*-alkenil-szilán a főtermék, ennek mennyisége 1,2-DCE > aceton > THF sorrendben csökken, ezzel párhuzamosan nő a sztirol részaránya, és THF-ben megközelíti a 30%-t.
- vizes-szerves kétfázisú rendszerben a reaktánsok aránya is jelentős hatást gyakorol a szelektivitásra. A fenilacetilén és a HSiEt_3 koncentrációjának közelítésével a sztirol részaránya növekszik. Talán ennél is jellemzőbb, hogy ezzel párhuzamosan a *E*-sztiril-szilán képződése háttérbe szorul, és a *Z*-izomer kerül túlsúlyba. A konverzió

növelhető, a sztírol képződése pedig visszaszorítható a hőmérséklet emelésével illetve a HSiEt_3 helyett HSiMe_2Ph alkalmazásával.

Az allil-alkoholok $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)_2$ által katalizált, vizes közegű hidrogénezésével kapcsolatban az oldat pH-jának szerepére mutattam rá. Atmoszférikus nyomáson a vizsgált vegyületek (allil-alkohol, geraniol és 1-oktén-3-ol) alig hidrogéneződnek, az 1-oktén-3-ol reakciója azonban jelentősen gyorsul, ha víz helyett pH = 7,5 foszfát pufferben oldottam a katalizátort. Főként izomerizáció játszódik le: kb. hat és félszer annyi 3-oktanon keletkezik, mint 3-oktanol.

Méréseim alapján elemeztem a klorokomplexek hidrolízisének következményeit a vizes ill. a vizes-szerves kétfázisú katalitikus folyamatokban.

6. Summary

New phosphine-substituted water-soluble Ru(II)-complexes were prepared in a reaction between [$\{\text{Ru}(\text{arene})\text{Cl}_2\}_2$], [$\{\text{RuCl}(\text{cod})\}_n$] and water-soluble phosphines. Sixteen new Ru(II)-phosphine complexes have been synthesised in solid state and the molecular structure of five of them were determined by X-ray diffraction.

[$\text{RuCl}_2(\text{arene})(\text{L})$]-type complexes were prepared by refluxing the methanolic solution of the corresponding Ru dimer and the ligand for 6-24 hours under an inert atmosphere.

The mixed phosphine complex, [$\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})(\text{mtppts})$] Cl , was synthesized by boiling [$\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})$] and an equivalent amount of *mtppts* in methanol for 5 hours.

The solid-state structures of [$\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{pta})$] $\cdot\text{H}_2\text{O}$ and [$\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{mtppps-gua})$] were determined by single crystal X-ray diffraction, and they were found to be similar to that of the known [$\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})$] $\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$.

[$\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtppps})_3$] was obtained in a ligand exchange reaction between [$\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$] and *mtppps* carried out in a THF/ CHCl_3 mixture. In aqueous solution chloride dissociation occurred yielding [$\text{RuH}(\text{H}_2\text{O})(\text{CO})(\text{mtppps})_3$] $^+$. This complex was also prepared by an independent synthetic method: [$\text{RuH}(\text{CO})(\text{NCMe})_4(\text{PPh}_3)_2$] and 4.5 equivalent *mtppps* was stirred at $T = 40^\circ\text{C}$ for 48 hs. in THF/ CHCl_3 2:1 mixture.

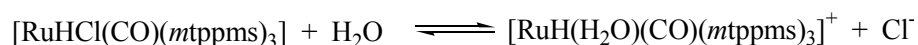
[$\text{RuCl}(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)$ was prepared in a suspension of [$\{\text{RuCl}_2(\text{cod})\}_n$] and [HP^iPr_3] (BF_4) in acetonitrile of which [$\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)_2$ was obtained by adding AgBF_4 . From both

complexes can be prepared the $[\text{Ru}(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)(\text{L})](\text{BF}_4)(\text{X})$ ($\text{X} =$ complexes with different nucleophilic ligands ($\text{L} = \text{P}^i\text{Pr}_3, \text{P}(\text{OMe})_3, \text{PPh}_3, \text{HPz}, \text{MeOH}, \text{NCMe}, \text{HN}=\text{CPh}_2$). With potassium-pyrazole the $[(\text{P}^i\text{Pr}_3)(\text{NCMe})_3\text{Ru}(\mu\text{-pz})_2\text{Ru}(\text{NCMe})_3(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)_2$ binuclear complex was formed.

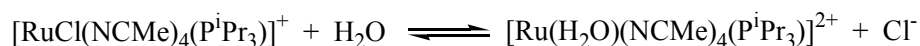
The solid-state structures of $[\text{RuCl}(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)$ $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)_2$ and $[\text{Ru}(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2](\text{BF}_4) \cdot (\text{CHCl}_3)$ were also determined by single crystal X-ray diffraction.

^{31}P -NMR studies proved the hydrolysis of chloro complexes.

Dissociation equilibrium constants of $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtppps})_3]$ and $[\text{RuCl}(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)$ complexes were determined. In both cases the aqueous solutions of these complexes were titrated with NaCl solutions. The relative amounts of chloro and aqua complexes were determined from the integrated intensities of the $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR signals at different Cl⁻ concentrations and the dissociation constants were also calculated:



$$K = 9.8 \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-1} (293 \text{ K}).$$



$$K = 0.5 \text{ M}^{-1} (293 \text{ K})$$

In CD_3OD , methanolysis of $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtppps})_3]$ but not of the $[\text{RuCl}(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)$ could also be detected.

It was pointed out that the aqua complexes $([\text{RuH}(\text{H}_2\text{O})(\text{CO})(\text{mtppps})_3]^+ \text{ and } [\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)]^{2+})$ were converted to hydroxo complexes depending on the pH of the solution. The equilibrium constants of these processes were determined. In solutions of $\text{pH} > 9$ the chemical shift of the phosphorous signals in the $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR

spectra changes gradually with the change in the pH. The chemical shift vs. pH curve is similar to that of pH potentiometric measurements. The equilibrium constants were calculated from these data using the PSEQUAD software and these were found to be $pK_a=11.97$ for $[\text{RuH}(\text{H}_2\text{O})(\text{mtpms})_3](\text{BF}_4)$ and $pK_a=11.36$ for $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)_2$, respectively.

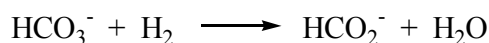
The reactions of $[\{\text{RuCl}_2(\text{arene})\}_2]$, water-soluble phosphines (L = pta, mtpms, mtppts) and H_2 were studied in aqueous solutions. Several hydrido complexes were identified at $p = 10\text{-}100$ bars. Some of these complexes also were detected in the reaction with HCOONa .

Depending on the $[\text{L}]/[\text{Ru}]$ ratio, temperature, hydrogen pressure and the reaction time various hydrido complexes were formed of which the $[\text{RuH}(\text{arene})\text{L}_2]^+$ was the dominating species in all the cases.

The new water-soluble Ru(II)-phosphine complexes were used as catalysts for hydrogenation and hydrosilylation reactions.

a./ $[\text{RuCl}_2(\text{arene})(\text{L})]$ (L = pta, mtppts) formed in situ as well as the isolated $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ showed catalytic activity in the hydrogenation of HCO_3^- in aqueous solution.

It was established that in the reaction catalyzed by $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2(\text{pta})]$ both HCOO^- and DCOO^- were formed.



The turnover frequency (TOF) was determined by following the progress of the reactions by ^{13}C -NMR spectra. For the $[\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}_2] + 4\text{pta}$ "in-situ" catalyst, at $p(\text{H}_2) = 100$ bar pressure, the TOF was found to be between 22 and 409 h^{-1} depending on the temperature and $[\text{L}]/[\text{Ru}]$ ratio.

b./ The hydrogenation of cinnamaldehyde catalyzed by $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ was studied in biphasic systems at various hydrogen pressures and temperatures, with and without the presence of HCOONa . It was established that hydrogenation occurred only at pressures higher than 10 bar and the main product was cinnamylalcohol.

The extent of hydrogenation significantly increases in the presence of small amounts of formate ($[\text{HCOONa}]/[\text{R}] = 2$) facilitating hydride formation, and, simultaneously, the reduction of $\text{C}=\text{C}$ bonds becomes preferred.

c./ It was proved that the catalytic activities of aqua and chloro complexes differ both in hydrogenation and hydrosilylation reactions in organic as well as in biphasic (aqueous/organic) systems.

The catalytic activities of $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtppps})_3]$ and $[\text{RuH}(\text{H}_2\text{O})(\text{CO})(\text{mtppps})_3]^+$ were studied in the hydrogenation and hydrosilylation of cinnamaldehyde and phenylacetylene.

In methanol and under atmospheric hydrogen pressure, both complexes catalyze the hydrogenation of phenylacetylene to styrene. The process catalyzed by $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtppps})_3]$ is significantly faster than the one catalyzed by $[\text{RuH}(\text{H}_2\text{O})(\text{CO})(\text{mtppps})_3]^+$ ($t_{1/2} \approx 50$ min and 400 min at 60°C).

In methanol both catalysts mainly favour the formation of the unsaturated alcohol; in the reduction of cinnamaldehyde almost complete selectivity was observed, though the activity was slightly lower than that in the presence of $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtppps})_3]$.

In the hydrosilylation reactions of phenylacetylene mainly β -styryl silane (both *Z* and *E* isomers) and styrene are formed both in mono- and biphasic systems.

In MeO-cellosolv the chloro complex (no solvolysis occurs in this solvent) favours the formation of *Z*-styryl-silane, while the aqua complex primarily catalyzes the reduction of phenylacetylene with significantly less activity than the chloro complex does.

I have found in the same process in biphasic water-dichloroethane system, that:

- Both the quality and quantity of the hydrosilane have an effect on the catalysis: the reaction is faster with HSiMe₂Ph than with HSiEt₃. The excess of silane primarily influences the reaction rate rather than the selectivity.
- The presence of air has no significant effect on the conversion or on the selectivity.
- The conversion decreases using a buffer of pH = 7.5 instead of water as an aqueous phase, however, the selectivity increases in favour of the *Z*-styryl-silane.
- Of the halides (Cl⁻, Br⁻, I⁻) the highest conversion can be achieved in the presence of chloride. Increasing its concentration the selectivity also changes: the amount of *Z* isomer increases at the expense of *E*-styryl-silane.

The catalytic activities of [RuCl(NCMe)₄(PⁱPr₃)](BF₄) and [Ru(H₂O)(NCMe)₄(PⁱPr₃)](BF₄)₂ were also compared in the hydrosilylation of phenylacetylene and the following conclusions should be noted:

- In 1,2-dichloro-ethane [Ru(H₂O)(NCMe)₄(PⁱPr₃)](BF₄)₂ proved to be more active as a catalyst.
- Replacing 1,2-dichloro-ethane with acetone or THF the conversion significantly decreases. Though the main product is the *Z*-alkenyl-

silane in all three solvents, its amount decreases in the order 1,2-dichloro-ethane > acetone > THF and, at the same time the amount of styrene increases to almost 30 % in THF.

- In aqueous-organic biphasic systems the ratio of reactants also has a significant effect on the selectivity. With a concentration ratio of phenylacetylene and HSiEt₃ approaching 1, the percentage of styrene in the product mixture increases. It is even more typical that at the same time the formation of *Z*-styryl-silane becomes dominant on the expense of the *E*-isomer. The conversion can be increased and the formation of styrene can be suppressed with the increase of temperature and use of HSiMe₂Ph instead of HSiEt₃.

The role of the pH of the solution was pointed out regarding the hydrogenation of allyl alcohols in aqueous solution by [Ru(H₂O)(NCMe)₄(P^{*i*}Pr₃)](BF₄)₂. At atmospheric pressure the extent of hydrogenation of the compounds studied (allyl alcohol, geraniol, 1-octene-3-ol) is rather low. The reaction of 1-octene-3-ol, however, was accelerated when the catalyst was dissolved in a phosphate buffer of pH = 7.5 instead of water. Mainly isomerisation occurs: the amount of 3-octanone is 6.5 times higher than that of 3-octanol.

Based on my results, the consequences of the hydrolysis of chloro-complexes in the aqueous and aqueous-organic biphasic catalytic processes were evaluated.

Függelék 1.

| | $C_{12}H_{20}Cl_2N_3OPRu$ | $C_{24}H_{20}Cl_2O_3PRuS.CH_6N_3$ |
|---|--|---|
| Összegképlet | $C_{12}H_{20}Cl_2N_3OPRu$ | $C_{24}H_{20}Cl_2O_3PRuS.CH_6N_3$ |
| Molekulatömeg | 425,25 | 651,49 |
| Hőmérséklet (K) | 293 (2) | 293 (2) |
| Hullámhossz (Å) | 0,71073 | 0,71073 |
| Kristály rendszer | ortorombikus | monoklin |
| Térsoport | <i>Pcm</i> | <i>P21/c</i> |
| Elemi cella dimenziók | | |
| a (Å) | 10,6634 (20) | 7,851 (6) |
| b (Å) | 11,2864 (20) | 22,361 (3) |
| c (Å) | 13,1333 (20) | 17,342 (2) |
| β (°) | - | 112,590 (10) |
| V (Å ³) | 1580,6 (2) | 2811 (2) |
| Z | 4 | 4 |
| Számított sűrűség, D_{calc} (Mg m ⁻³) | 1,787 | 1,539 |
| Abszorpciós koefficiens (mm ⁻¹) | 1,429 | 0,91 |
| Kristály méret (mm ³) | 0,28 x 0,25 x 0,19 | 0,43 x 0,2 x 0,11 |
| Adatgyűjtés, Theta max | 25,38 | 25,29 |
| Index tartomány | $0 \leq h \leq 12$ $12 \leq k \leq 13$ $13 \leq l \leq 15$ | $-1 \leq h \leq 9$ $-26 \leq k \leq 0$ $-20 \leq l \leq 19$ |
| Gyűjtött reflexiók száma | 1532 | 5057 |
| Finomítási módszer | Teljes matrix legkisebb négyzetek módszer, F^2 | Teljes matrix legkisebb négyzetek módszer, F^2 |
| Adat /korlát/paraméter | 1532 / 2 / 109 | 5057 / 0 / 326 |
| Végző maradó hiba [R] | R1 = 0,0534, wR2 = 0,1558 | R1 = 0,0773, wR2 = 0,159 |
| Illesztés jósága, F2 | 1,037 | 1,031 |
| Maradó elektronsűrűség csúcsok | 0,907 / -1,616 (e Å ⁻³) | 0,672 / -0,53 |

Függelék 2.

| Összegeképlet | $C_{17}H_{13}BClF_4N_4PRu$ | $C_{17}H_{13}B_2F_8N_4OPRu$ | $C_{14}H_{28}BCl_3F_4N_2PRu_{0,50}$ |
|---|---|--|--|
| Molekulatömeg | 547,77 | 617,15 | 499,05 |
| Hőmérséklet (K) | 100 (2) | 100 (2) | 100 (2) |
| Hullámhossz (Å) | 0,71073 | 0,71073 | 0,71073 |
| Kristály rendszer | monoklin | monoklin | monoklin |
| Térceport | P21/c (No. 14) | P21/n (No. 14) | P21/n (No. 14) |
| Elemi cella dimenziók | | | |
| a (Å) | 14,1734 (11) | 9,7534 (5) | 10,9787 (9) |
| b (Å) | 11,8002 (9) | 15,2583 (8) | 17,9817 (14) |
| c (Å) | 16,4097 (13) | 18,3284 (10) | 11,5691 (9) |
| β (°) | 113,9240 (10) | 95,9070 (10) | 106,9210 (10) |
| V (Å ³) | 2508,7 (3) | 2713,2 (2) | 2185,0 (3) |
| Z | 4 | 4 | 4 |
| Számított sűrűség, D_{calc} (Mg m ⁻³) | 1,450 | 1,511 | 1,517 |
| Abszorpciós koefficiens (mm ⁻¹) | 0,835 | 0,708 | 0,859 |
| Kristály méret (mm ³) | 0,24 x 0,16 x 0,12 | 0,14 x 0,10 x 0,08 | 0,16 x 0,08 x 0,06 |
| Adatgyűjtés, Theta max | 28,89 | 28,92 | 28,75 |
| Index tartomány | -19 ≤ h ≤ 18 -15 ≤ k ≤ 15 -21 ≤ l ≤ 22 | -13 ≤ h ≤ 13 -20 ≤ k ≤ 20 -23 ≤ l ≤ 24 | -14 ≤ h ≤ 14 -23 ≤ k ≤ 23 -15 ≤ l ≤ 15 |
| Gyűjtött reflexiók száma | 6185 | 6701 | 5285 |
| Finomítási módszer | Teljes mátrix legkisebb négyzetek módszere, F^2 | | |
| Adat korlát/paraméter | 6185 / 0 / 272 | 6701 / 26 / 318 | 5285 / 0 / 240 |
| Végző maradó hiba [R] | R1 = 0,0350, wR2 = 0,0560 | R1 = 0,0555, wR2 = 0,1222 | R1 = 0,0474, wR2 = 0,0718 |
| Illesztés jósága, F2 | 0,726 | 0,903 | 0,866 |
| Maradó elektronsűrűség csúcsok | 0,725 / -0,549 (e Å ⁻³) | 0,991 / -0,641 | 0,936 / -0,668 (e Å ⁻³) |

Irodalom

1. B.R. James, *Homogeneous Hydrogenation*, Wiley, New York, (1973)
2. F. Joó, in *Aqueous Organometallic Chemistry*, Kluwer, Dordrecht, (2001)
3. N. Butler, *Carbon Dioxide: Equilibria and Their Applications*, Lewis Publisher, Chelsea, MI, USA, (1991)
4. P.G. Jessop, T. Ikariya and R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, (1996), 344- 355
5. P.G. Jessop, Y. Hsiao, T. Ikariya and R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, (1994), 8851
6. P.G. Jessop, Y. Hsiao, T. Ikariya and R. Noyori, *J. Chem. Soc. Chem Commun.*, (1995), 707
7. P.G. Jessop, Y. Hsiao, T. Ikariya and R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, (1996), 344
8. J.-C. Tsai, K.M. Nicholas, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, (1992), 5117
9. J.Z. Zhang, Z.Li, H. Wang, *J. Mol. Catal. A.*, **112**, (1996), 9
10. F. Joó, M.T. Beck, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **2**, (1975), 257
11. M.M. Taqui Khan, S.B. Halligudi, S. Shukla, *J. Mol. Catal.*, **57**, (1989), 47
12. W. Leitner, *Coord. Chem. Rev.*, **153**, (1996), 257
13. F. Gassner, W. Leitner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, (1993), 1465
14. Á. Kathó, Z. Opre, G. Laurenczy, F. Joó, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **204-205**, (2003), 143
15. F. Joó, J. Kovács, A.Cs. Bényei, L. Nádasdi, G. Laurenczy, *Chem. Eur. J.*, **7**, (2001), 193
16. F. Joó, G. Laurenczy, L. Nádasdi, J. Elek, *Chem. Commun.*, (1999), 971
17. F. Joó, G. Laurenczy, P. Karády, J. Elek, L. Nádasdi, R. Roulet, *Appl. Organometal. Chem.*, **14**, (2000), 857
18. G. Laurenczy, F. Joó, L. Nádasdi, *High Pressure Res.*, **18**, (2000), 251
19. G. Laurenczy, F. Joó and L. Nádasdi, *Inorg. Chem.*, **39**, (2000), 5083-5088
20. I. Józai, F. Joó, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **224** (2004) 87-91
21. R.A. Zelonka, M.C. Baird, *Canadian Journal of Chemistry*, **50**, (1972), 3063
22. M.A. Bennett, *J. C. Dalton*, (1974), 233- 24

23. M.A. Bennet, T.-N. Huang, T. W. Matheson, A. K. Smith, S. Ittel, W. Nickerson, *Inorg. Synth.*, **21**, (1982), 74
24. U. Bodensieck, A. Meister, G. Meister, G. Rheinwald, H. Stoeckli-Evans, G. Süss-Fink, *Chimie*, **47**, (1993), 189
25. G. Süss-Fink, A. Meister, G. Meister, *Coord. Chem. Rev.*, **143**, (1995), 97
26. G. Süss-Fink, M. Faure, T.R. Ward, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, (2002), 99
27. L. Vieille-Petit, B. Therrien, G. Süss-Fink, *Inorg. Chim. Acta*, **355**, (2003), 394
28. C.M. Hagen, L. Vieille-Petit, G. Laurency, G. Süss-Fink, R.G. Finke, *Organometallics*, **24**, (2005), 1819
29. F. Chérioux, B. Therrien, G. Süss-Fink, *Chem. Commun.*, (2004), 204
30. S. Ogo, T. Abura, Y. Watanabe, *Organometallics*, **21**, (2002), 2964
31. S. Ogo, K. Uehara, T. Abura, Y. Watanabe, S. Fukuzumi, *Organometallics*, **23**, (2004), 3047
32. H. Hayashi, S. Ogo, S. Fukuzumi, *Chem. Commun.*, (2004), 2714
33. J. Canivet, L. Karmazin-Brelot, G. Süss-Fink, *Journal of Organometallic Chem.*, **690**, (2005), 3202-3211
34. R.H. Crabtree, A.J. Pearman *Journal of Organometallic Chemistry*, **141**, 3, (1977), 325-330
35. a/ S. Hashiguchi, A. Fujii, J. Takehara, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, (1995), 7562; b/ A. Fujii, S. Hashiguchi, N. Uematsu, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, (1996), 2521
36. C. Bubert, J. Blacker, S.M. Brown, J. Crosby, S. Fitzjohn, J.P. Muxworthy, T. Thorpe, J.M.J. Williams, *Tetrahedron Letters*, **42**, (2001), 4037
37. C. Maillet, T. Praveen, P. Janvier, S. Minguet, M. Evain, C. Saluzzo, M.L. Tommasino, B. Bujoli, *J. Org. Chem.*, **67**, (2002), 8191
38. X. Wu, X. Li, W. Hems, F. King, J. Xiao, *Org. Biomol. Chem.*, **2**, (2004), 1818
39. X. Wu, X. Li, F. King, J. Xiao, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, (2005), 3407
40. D. Carmona, F.J. Lahoz, R. Atencio, L.A. Oro, M.P. Lamata, F. Viguri, E. San José, C. Vega, J. Reyes, F. Joó, Á. Kathó, *Chem. Eur. J.* **5**, (1999), 1544
41. Á. Kathó, D. Carmona, F. Viguri, C.D. Remacha, J. Kovács, F. Joó, L. A. Oro, *J. Organomet. Chem.* **593-594**, (2000), 299

-
42. T. Ohta, S. Nakahara, Y. Shigemura, K. Hattori, I. Furukawa, *Appl. Organomet. Chem.*, **15**, (2001), 699
 43. H.Y. Rhyoo, H.-J. Park, Y. K. Chung, *Chem. Commun.*, 2064, (2001)
 44. P. Csabai, F. Joó, *Organometallics*, **23**, (2004), 5640-5643
 45. M. Tokunaga, Y. Wakatsuki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37**, (1998), 2867
 46. M. Tokunaga, T. Suzuki, N. Koga, T. Fukushima, A. Horiuchi, Y. Wakatsuki, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, (2001), 11917
 47. M. Hernandez, P. Kalck, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **116**, (1997), 117-130
 48. B. Drißben-Hölscher, J. Heinen, *Journal of Organometallic Chemistry*, **570**, (1998), 141-146
 49. C.S. Allardyce and P.J. Dyson: *Platinum Metals. Rev.*, **45** (2001), (2), 62-69
 50. C.S. Allardyce, P.J. Dyson, D.J. Ellis, P.A. Salter, R. Scopelliti, *J. Organomet. Chem.*, **668**, (2003), 35
 51. C. Scolaro, A. Bergamo, L. Brescacin, R. Delfino, M. Cocchietto, G. Laurencyzy, T.J. Geldbach, G. Sava, P.J. Dyson, *J. Med. Chem.*, **48**, (2005), 4161
 52. P.J. Dyson, D.J. Ellis, G. Laurencyzy, *Adv. Synth. Catal.*, **345**, (2003), 211
 53. V. Cadierno, P. Crochet, S.E. Garcia-Garrido, J. Gimeno, *Dalton Trans.*, (2004), 3635
 54. T. Suarez, B. Fontal, M. Reyes, F. Bellandi, R. Contreras, G. Leon, P. Cancines, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **76**, (2002), 161
 55. D. N. Akbeyava, L. Gonsalvi, W. Oberhauser, M. Peruzzini, F. Vizza, P. Brüggeller, A. Romerosa, G. Sava, A. Bergamo, *Chem. Commun.*, (2003) 264
 56. B. J. Frost, C.A. Mebi, *Organometallics*, **23** (2004) 5317
 57. C.A. Mebi, B.J. Frost, *Organometallics*, **24** (2005) 2339
 58. L.H. Sommer, E.W. Pietrusza, F.C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.*, **69** (1947) 188
 59. J.L. Speier, J.A. Webster, G.H. Barnes, *J. Am. Chem. Soc.*, **79** (1957) 974
 60. A.J. Chalk, J.F. Harrod, *J. Am. Chem. Soc.*, **87** (1965) 16
 61. J.Y. Corey, in *Advances in Silicon Chemistry* (Ed.: G. Larson), Vol. 1, JAI Press, Greenwich, UK, 1991, p. 327.

62. J.Y. Corey, J.L. Huhmann, R.M. Shaltout, D M. Kraichely in *Progress in Organosilicon Chemistry* (Eds.: B. Marciniak, J. Chojnowski), Gordon and Breach, Langhorne, USA, 1995, p. 387.
63. J.F. Harrod, Y. Mu, E. Samuel, *Polyhedron*, **10**, (1991), 1239
64. M.F. Lappert, R.K. Maskell, *J. Organomet. Chem.*, **264**, (1984), 217-228
65. H. Kaur, F.K. Zinn, E.D. Stevens, S.P. Nolan, *Organometallics*, **23**, (2004), 1157-1160
66. S.V. Maifeld, M.N. Tran, D. Lee, *Tetrahedron Letters*, **46**, (2005), 105-108
67. Y. Nishibayashi, I. Takei, S. Uemura, M. Hidai, *Organometallics*, **17**, (1998), 3420-3422
68. F. Faigl, L. Kollár, A. Kotschy, L. Szepes, *Nemzeti Tankönyvkiadó*, (2001)
69. H. Katayama, K. Taniguchi, M. Kobayashi, T. Sagawa, T. Minami, F. Ozawa, *J. Organomet. Chem.*, **645**, (2002), 192-200
70. Y. Maruyama, K. Yamamura, I. Nakayama, K. Yoshiuchi, F. Ozawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, (1998), 1421-1429
71. Y. Maruyama, K. Yamamura, T. Sagawa, H. Katayama, F. Ozawa, *Organometallics*, **19**, (2000), 1308-1318
72. U. Schubert, C. Lorenz, *Inorg. Chem.*, **36**, (1997), 1258
73. D. Motoda, H. Shinokubo, K. Oshima, *Synlett*, (2002), 1529
74. Wei Wu, Chao-Jun Li, *Chem. Comm.*, (2003), 1668-1669
75. A. Andriollo, A. Bolívar, F. A. López, D. E. Páez, *Inorg. Chim. Acta*, **238**, (1995), 187
76. P.J. Baricelli, G. Rodríguez, M. Rodríguez, E. Lujano, F. López-Linares, *Appl. Catal. A. Gen.*, **239**, (2003), 25
77. A. Sato, H. Kinoshita, H. Shinokubo, K. Oshima, *Org. Lett.*, **6**, (2004), 2217
78. Koinuma, H.; Kawakami, F.; Kato, H.; Hirai, H., *J. Chem. Soc., Chem Commun.*, (1981), 213
79. G. Süß-Fink, G. Reiner, J., *J. Organomet. Chem.*, **221**, (1981), C6
80. P.G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Chem. Rev.*, **99**, (1999), 2
81. Achim Jansen, Helmar Görls, S. Pitter, *Organometallics*, **19**, (2000), 135-138
82. Achim Jansen, S. Pitter, *J. Mol. Catal.*, **217**, (2004), 41-45

-
83. M.O. Albers, T.V. Ashworth, H.E. Oosthuizen, E. Singleton; *Inorg. Synth.*, **26**, (1989), 68-77,
84. C.S. Allardyce, P.J. Dyson, D.J. Ellis, S.L. Heath; *Chem. Commun.*, (2001), 1396-1397
85. D.J. Daigle, A.B. Pepperman, *J. Heterocyclic. Chem.*, **12**, (1975), 579
86. F. Joó, J. Kovács, Á. Kathó, A. Cs. Béneyei, T. Decuir, D.J. Darensburg, *Inorg. Synth.*, **32**, (1998)1
87. N. Ahmad, J.J. Levison, S.D. Robinson, M.F. Uttley, *Inorg. Synth.*, **15**, (1974), 48
88. R.A. Sánchez-Delgado, M. Rosales, A. Andriollo, *Inorg. Chem.*, **30**, (1991), 1170
89. M.R.J. Elsegood, D.A. Tocher, *Polyhedron*, **14**, (1995), 3147
90. Á. Kathó, A.Cs. Béneyei, F. Joó, M. Sági, *Adv. Synth. Catal.*, **344**, (2002) 1
91. D.J. Cole-Hamilton, R.J. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1976), 1995
92. O.S. Sisodia, A.N. Sahay, D.S. Pandey, U.C. Agarwala, N.K. Jha, P. Sharma, A. Toscano, A. Cabrera, *J. Organometal. Chem.*, **560**, (1998), 35
93. C.-C. Tai, J. Pitts, J.C. Linehan, A.D. Main, P. Munshi, P.G. Jessop, *Inorg. Chem.*, **41**, (2002), 1606-1614
94. Z. Tóth, F. Joó, M.T. Beck, *Inorg. Chimica Acta*, **42**, (1980), 153-161
95. a/ A. Andriollo, J. Carrasquel, J. Marino, F.A. López, D.E. Páez, I. Rojas, N. Valencia, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **116**, (1997) 157; b/ F. López-Linares, M.G. Gonzalez, D.E. Páez, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **145**, (1999) 61
96. A. Krezel, W. Bal, *J. Inorg. Biochem.*, **98**, (2004), 161-166
97. M.R. Torres, A. Vegas, A. Santos, *J. Organometal. Chem.*, **309**, (1986), 169-177
98. E. Sola, J. Navarro, J.A. López, F.J. Lahoz, L.A. Oro, H. Werner, *Organometallics*, **18**, (1999), 3534-3546
99. C.S. Chin, D. Chong et al., *Organometallics*, **19**, (2000), 638-648
100. Á. Kathó, J. Molnár, G. Papp, F. Joó, Abs. 14th Int. Symp. Hom. Catal., Munich, (2004), 217
101. E. Fache, F. Senocq, C. Santini, J.-M. Basset, *J. C. S. Chem. Commun.*, (1990), 1776