# ÁTMENETIFÉMEK VÍZOLDHATÓ FÉMORGANIKUS KOMPLEXEI ÉS KATALITIKUS ALKALMAZÁSAIK

MTA Doktori értekezés

Kathó Ágnes

Debreceni Egyetem Fizikai Kémiai Tanszék Debrecen, 2019. dc\_1659\_19

# <u>Tartalomjegyzék</u>

A dolgozatban szereplő rövidítések és triviális elnevezések			
1.	Bevezetés és célkitűzés	5	
2.	Irodalmi előzmények	7	
	2.1. A szulfonált trifenilfoszfinok Ru- és Rh-komplexei és azok katalitikus sajátságai		
	2.1.1. A szulfonált trifenilfoszfinok Ru- és Rh-komplexeinek előállítása	7	
	2.1.2. Katalitikus reakciók szulfonált trifenilfoszfint tartalmazó Ru- és Rh-		
	komplexekkel	10	
	2.2. A foszfa-urotropinok és átmenetifém komplexeik, valamint azok katalitikus sajátsá	gai	
	2.2.1. Az 1,3,5-triaza-7-foszfa-adamantán és származékai	18	
	2.2.2. A foszfa-urotropinok átmenetifém komplexei és azok katalitikus sajátságai	20	
3. Kísérleti rész			
	3.1. Felhasznált anyagok, vegyszerek	24	
	3.2. Az új ligandumok és származékaik előállítása	25	
	3.3. A komplexek előállítása és heterogenizálása	25	
	3.4. Az új ligandumok és komplexeik összetételének, szerkezetének meghatározására		
	szolgáló módszerek	26	
	3.5. A komplexek katalitikus alkalmazásai	27	
4.	Eredmények és értékelésük		
	4.1. Az 1,3,5-triaza-7-foszfaadamantán és a szulfonált trifenilfoszfinok származékai	28	
	4.1.1. Az 1,3,5-triaza-7-foszfaadamantán N-szubsztituált módosulatai	28	
	4.1.1.1. Az 1,3,5-triaza-7-foszfaadamantán N-alkilezése és rögzítése szilárd fázisho	Z	
	4.1.1.2. Szerves kationok szulfonált trifenifoszfinokkal képzett sói	31	
	4.1.2. Vízoldható foszfinok és telítetlen vegyületek addíciós reakciói	33	
	4.1.2.1. Aldehidek és telítetlen karbonsavak reakciói szulfonált trifenilfoszfinokkal.	33	
	4.1.2.2. Telitetlen dikarbonsavak reakciói 1,3,5-triaza-7-foszfaadamantánnal	35	
	4.2. UJ, vizoldható átmenetítém komplexek előállítása és reakcióik $H_2$ -nel	38	
	4.2.1. Szullonali inteniilosztini iartalmazo Ku(11)-Komplexek	38 	
	reakciói H <sub>2</sub> -nel, valamint Na-formiáttal	38	
	4.2.1.2. [RuHCl(CO)(mtppms-Na) <sub>3</sub> ] előállítása és vizes oldatainak jellemzése	43	
	4.2.1.3. Szulfonált trifenilfoszfinok reakciói vízoldható Ru(II)-komplexekkel	45	
	4.2.2. Foszfa-urotropinokat tartalmazó Ru-, Rh-, Pd- és Ni-komplexek	49	
	4.2.2.1. Egymagvú Ru(II)-pta komplexek képződése RuCl <sub>3</sub> xH <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> [RuCl <sub>5</sub> NO] és		
	[RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] kiindulási vegyületekkel	49	
	4.2.2.2. Egymagvú Ru(II)-foszfaurotropin komplexek képződése cisz-[RuCl2(dmso)2	4]	
	és [ $\{(\eta^6 - arén)RuCl_2\}_2$ ] kiindulási vegyületekből	52	
	4.2.2.3. Kétmagvú, vízoldható foszfinokat tartalmazó Ru(II)-komplexek	57	
	4.2.2.4. 1,3,5-triaza-7-foszfaadamantán Rh-, Pd- és Ni-komplexei	59	
	4.3. Vízoldható Ru(II)- és Rh(I)-komplexek által katalizált reakciók	61	
	4.3.1. Nitrilek hidratálása	62	

4.3.2. Szorbinsav szelektív hidrogénezése Rh(i)-foszfin komplexekkel		
4.3.3. Allilvegyületek izomerizálása és redukciója homogén és heterogenizált		
katalizátorokkal		
4.3.3.1. Allilbenzol izomerizálása Ru(II)-, Rh(I)- és Ir(I)-foszfin komplexekkel67		
4.3.3.2. Allilalkoholok izomerizálása és redukciója vízoldható Ru-komplexekkel70		
4.3.4. A HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> hidrogénezése		
4.3.5. Oxovegyületek redukciói vízoldható katalizátorokkal		
4.3.5.1. Aminosavakat tartalmazó, félszendvics Ru-, Rh- és Ir-komplexek katalitikus		
tulajdonságai81		
4.3.5.2. Aldehidek redukciói Na-formiáttal vízoldható foszfint tartalmazó Ru- és Rh-		
komplexek jelenlétében		
4.3.5.3. Fahéjaldehid [{Ru(mtppms-Na) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> (μ-Cl) <sub>2</sub> ] által katalizált redukciója		
atmoszférikus nyomású H2-nel96		
5. Összefoglalás		
6. Irodalom		
7. Az értekezéshez felhasznált közlemények114		

Köszönetnyílvánítás

# A dolgozatban szereplő rövidítések és triviális elnevezések magyarázata

aa: aminosav anionos formája abu: 2-amino-vajsav acac: acetilacetonát ala: alanin aze: 2-amino-azetidinkarbonsav bmim:1-butil-3-metil-imidazol-2-ilidén **Bn**: benzil citrakonsav: 2-metil-fumársav C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>: *p*-cimol (1-metil-4-*izo* propilbenzol) cod: 1,5-ciklooktadién Cp: ciklopentadienil Cp\*: pentametil-ciklopentadienil Diazald: N-metil-N-nitrozo-p-toluol-szulfonamid diglim: bisz(2-metoxietil)éter dmso: dimetilszulfoxid ee: enantiomerfelesleg ESI: elektrospray ionizáció Et: etil EtO: etoxi fahéjaldehid: transz-3-fenilprop-2-én-1-al fahéjalkohol: transz-3-fenilprop-2-én-1-ol FT-IR: Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia fumársav: transz-buténdisav itakonsav: 2-metilén-butándisav **ICP-OES**: induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrometria maleinsav: cisz-buténdisav Me: metil MeO: metoxi mezakonsav: 2-metil-maleinsav **MF**: Merrifield-gyanta (klórmetilezett sztirol-divinilbenzol kopolimer) phenala: fenialalanin pip: piperidin-2-karbonsav **PPh<sub>3</sub>**: trifenilfoszfin prenal: 3-metil-2-butenal prenol: 3-metil-2-butenol **pro**: prolin= pirrolidin-2-karbonsav pta: 1,3,5-triaza-7-foszfa-adamantán (1,3,5-triaza-7-foszfa-triciklo[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]-dekán) pta-Bn: 1-benzil-1-azonia-3,5-diaza-7-foszfatriciklo-[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]dekán pta-Bu: 1-butil-1-azonia-3,5-diaza-7-foszfatriciklo-[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]dekán pta-{4Br-Bu}: 1-(4-bromobutil)-1-azonia-3,5-diaza-7-foszfatriciklo-[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]dekán pta-Me: 1-metil-1-azonia-3,5-diaza-7-foszfatriciklo-[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]dekán pta-Hex: 1-hexil-1-azonia-3,5-diaza-7-foszfatriciklo-[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]dekán NMR: mágneses magrezonancia spektroszkópia szorbinsav: transz-transz-hex-2,4-diénsav a-terpinén: 1-izopropil-4-metil-1,3-ciklohexadién *m*tppms-Na: (3-szulfonátofenil)difenilfoszfin Na-sója mtppts-Na3: tri-(3-szulfonátofenil)foszfin Na-sója

otppms-Na: (2-szulfonátofenil)difenilfoszfin Na-sója ptppms-Na: (4-szulfonátofenil)difenilfoszfin Na-sója tle: terc-leucin THF: tetrahidrofurán TOF: óránkénti katalitikus ciklusszám TON: katalitikus ciklusszám (1 mol katalizátor által átalakított szubsztrátum móljainak száma) tos: p-toluolszulfonát TsDPEN: N-p-toluolszulfonil-1,2-difeniletiléndiamin UV-Vis: ultraibolya-látható spektroszkópia val: valin

#### 1. Bevezetés és célkitűzés

A fenntartható fejlődéshez olyan eljárások kidolgozása szükséges, amelyek a jelenlegieknél kevésbé károsítják a környezetet. A zöld kémia 12 alapelvének egyike szerint a sztöchiometrikus reakciókat célszerű katalitikus úton lejátszódóra cserélni [1]. A katalizátorokkal szemben elvárás a megfelelő hatékonyság és szelektivitás, de fontos az is, hogy a terméktől elkülöníthetők és ismételten felhasználhatóak legyenek. Az utóbbi igénypontok inkább a heterogén katalizátorokra jellemzőek, az első két kívánalom pedig a homogén változatok esetén teljesül nagyobb mértékben. Mindkét típus előnyeinek egyesítését remélik a kutatók a homogén katalizátorok heterogenizálásától. A szilárd fázishoz való rögzítés mellett egyre többen alkalmazzák a folyadék-folyadék, és ezen belül a vizes-szerves kétfázisú rendszereket is [2].

A víz ideális oldószer, mert olcsó, nagy mennyiségben fordul elő, színtelen, szagtalan, nagy hőkapacitású, egészségre ártalmatlan, nem gyúlékony, környezetbarát. A vizes-szerves kétfázisú rendszerek szempontjából az is előnyös, hogy a szerves oldószerek jelentős részével csak nagyon kis mértékben elegyedik. A vízzel igen korlátozottan elegyedő folyadékban levő átalakítandó vegyület (szubsztrátum) és a vízben oldott katalizátor érintkezéséhez intenzív keverés szükséges, melynek megszüntetésekor a két fázis könnyen szétválasztható. Ideális esetben a termék kizárólag a szerves fázisban lesz, a katalizátort tartalmazó vizes közeg pedig ismételten hasznosítható. Az elv egyszerűnek tűnik, azonban a széles körűen használt, tercier foszfínokat tartalmazó átmenetifém katalizátorok legtöbbje nem oldódik vízben.

Az 1970-es évek elején a DE Fizikai Kémiai Tanszékének kutatói a Ru- és Rhtrifenilfoszfin komplexek vízoldható változatait állították elő oly módon, hogy a trifenilfoszfin helyett annak monoszulfonált származékát, a (3-szulfonátofenil)difenilfoszfin Na-sóját (*m*tppms-Na) alkalmazták ligandumként. Bizonyították, hogy a komplexek vízben is stabilisak, és katalizálják a telítetlen karbonsavak hidrogénezését [3]. Kezdetben annak ellenére mérsékelt érdeklődés jellemezte ezt a területet, hogy egyre többen próbálták modellezni az élettani folyamatokat, amelyeknek a víz a természetes közege. Az áttörés 1984ben, a Ruhrchemie-Rhône Poulenc által kidolgozott ipari eljárás bevezetésével következett be: a propént vizes-szerves kétfázisú rendszerben hidroformilezik olyan Rh-katalizátorral, amely háromszorosan szulfonált trifenilfoszfint (*m*tppts-Na<sub>3</sub>) tartalmaz ligandumként [4].

Ma már szinte minden tercier foszfinnak ismert vízoldható változata, amelyeket általában valamilyen poláris csoport beépítésével nyernek. A katalitikus folyamatokban fellépő, az oldószer tulajdonságaihoz köthető jelenségek vizsgálatához azonban hasznosak az olyan semleges foszfinok, amelyekkel alkotott komplexek vizes és szerves közegben egyaránt oldódnak. E kedvező tulajdonságok jellemzőek az urotropin P-atomot tartalmazó analógjára, a 1,3,5-triaza-7-foszfaadamantánra (pta) is [5].

Az 1974-ben felfedezett pta és a különféle fémionok kölcsönhatását közel húsz évig csak szigorúan vízmentesített közegben tanulmányozták [6]. Így járt el D. J. Darensbourg is [7], de örömmel vette azt a debreceni kezdeményezést, hogy pta-t tartalmazó komplexekkel vizes közegű katalitikus reakciókat valósítsunk meg egy közös MTA-NSF magyar-amerikai kutatási pályázat keretében. Dolgozatomban főként ennek a vegyületnek, valamint a monoszulfonált trifenilfoszfinnak származékairól, komplexeiről, illetve azok katalitikus tulajdonságairól esik szó.

Célom volt, hogy vizes közegben tanulmányozzam az 1,3,5-triaza-7-foszfaadamantán és származékainak tulajdonságait, valamint előállítsam a vizes-szerves kétfázisú reakciókban (pl. hidrogénezés, transzferhidrogénezés, hidratálás, izomerizáció) katalizátorként alkalmazható átmenetifém komplexeit.

Terveim között volt ugyanezeknek a katalitikus folyamatoknak a mtppms-t tartalmazó Rués/vagy Rh-komplexekkel való tanulmányozása is annak érdekében, hogy a./ az ionos és a semleges foszfinokkal képzett katalizátorok tulajdonságait összehasonlíthassam; b./ a vizes közeg specifikus hatásait elemezhessem; c./ a reakciók kemoszelektivitását befolyásoló tényezőket megismerhessem. Sztereoszelektív reakciók vizsgálata is szerepelt céljaim között, melynek kivitelezéséhez optikailag aktív aminosavakkal képzett vízoldható Ru-, Rh- és Irkatalizátorokat választottam.

Törekedtem a katalizátorok szilárd fázishoz rögzítésére is annak reményében, hogy azok -a molekuláris forma előnyös tulajdonságainak megtartása mellett- szűréssel egyszerűen elkülöníthetők és ismételten felhasználhatók lesznek.

#### 2. Irodalmi előzmények

A tercier foszfinok átmenetifém- és azon belül is platinafém-ionokkal képzett komplexeit igen széles körben alkalmazzák a homogénkatalitikus reakciókban. Az 1970-es évek elején főként a trifenilfoszfint (PPh<sub>3</sub>) tartalmazó Ru- és Rh-komplexeket használták a hidrogénezési reakciók katalizátoraként. Tipikus képviselőik a [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] és a [RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (az utóbbit a felfedezőjének tiszteletére Wilkinson komplexként is emlegetik az irodalomban). Beck és Joó a PPh<sub>3</sub>-t annak szulfonált változatával helyettesítették, valamint elsőként bizonyították, hogy ezek a komplexek katalizálják az olefinkarbonsavak vizes közegű hidrogénezését [3]. Bár az 1973-ban megjelent cikküknek évekig alig volt visszhangja, ma legtöbben ezt a közleményt tekintik e témakör kiindulópontjának. A katalízis ezen ága az elmúlt 45 évben hatalmasat fejlődött: nagyszámú vízoldható foszfin, és annak különféle komplexe ismert –változatos katalitikus alkalmazásokkal.

Terjedelmi korlátok miatt az elért eredményeknek akár vázlatos ismertetése is lehetetlen, de számos könyv [2, 8], tematikus cikkgyűjtemény [9] és összefoglaló közlemény [10] avatja be az olvasót ebbe az egyre szélesedő kutatási témába. Ezek legtöbbje a szulfonált foszfinokat és/vagy azok komplexeit mutatja be, de szinte mindegyikben szerepelnek az 1,3,5-triaza-7-foszfaadamantán (pta) koordinációs kémiai vagy katalitikus sajátságai is. Az utóbbiakról részletesebben is olvashatunk kiváló összefoglalókban [6]. A disszertáció alapjait jelentő közleményekben is bőséges irodalom található egy-egy témakörrel kapcsolatosan, ezért csak azokra a leglényegesebb ismeretekre szorítkozom, amelyek rendelkezésemre álltak a -2.1 és 2.2. alfejezetekben dőlt betűkkel jelzett– kutatási feladatok megfogalmazásakor.

A 2.1. alfejezetben a szulfonált trifenilfoszfinok főbb tulajdonságait, átmenetifémekkel képzett komplexeit és azok katalitikus tulajdonságait mutatom be oly módon, hogy utalok a releváns trifenilfoszfin komplexek sajátságaira is. A második alfejezet hasonló felépítésű, de abban a 1,3,5-triaza-7-foszfaadamantán a főszereplő.

## 2. 1. A szulfonált trifenilfoszfinok Ru- és Rh-komplexei és azok katalitikus sajátságai

#### 2.1.1. A szulfonált trifenilfoszfinok Ru- és Rh-komplexeinek előállítása

A trifenilfoszfint füstölgő kénsavval (óleum) reagáltatták, hogy vízben oldódó komplexeit tanulmányozhassák [11]. A *meta*-helyzetben szulfonát csoportot tartalmazó, *m*tppms rövidítéssel (korábban dpm, mSP $\Phi_2$ , TPPMS, *m*TPPMS) ellátott iont általában Na-sójaként használják, és ugyanezzel a fémionnal képzett sóját alkalmazzák a háromszorosan szulfonált trifenilfoszfinnak (*m*tppts-Na<sub>3</sub>) is [12]. Az *1. sémán* nemcsak a közvetlen szulfonálással

kapott termékeket, de az *orto-* és *para-*helyzetű szubsztituenst tartalmazó trifenilfoszfint [13, 14] is feltüntettem.



1. séma Szulfonált trifenilfoszfinok

Ezeknek a vegyületeknek –szemben más poláris csoportot, pl. COO<sup>-</sup>-t tartalmazó vízoldható foszfinokkal– nagy előnyük, hogy szinte a teljes pH-tartományban ionos formában vannak, és a szulfonát-csoportjaik (kevés kivétellel [15]) nem koordinálódnak a fémionhoz. Ionos karakterük miatt gyakorlatilag nem oldódnak apoláris oldószerekben.

A szulfonált trifenilfoszfinok alkálifémionokkal képzett sói nehezen kristályosodnak, ezért e vegyületek molekulaszerkezetét kezdetben csak fémionhoz koordinált módon tudták meghatározni. A múlt században mindössze három komplexet sikerült egykristályként elkülöníteni: a  $[Pd(mtppms-K)_3]$  [16], a  $[Na-kriptofix-2.2.1.]_3[W(CO)_5(mtppts)]$  [17] és a  $[(Co)_2(CO)_6(mtppts-Na_3)_2]$  molekulaszerkezetét [18] közölték. Az egyszeresen és háromszorosan szulfonált foszfinok közül először a *m*tppms  $[(C_6H_5CH_2)N(C_2H_5)_3]^+$  kationnal (TEBA) képzett sóját nyerték ki egykristályként [19].

A kristályosítás nehézségeit az is jelzi, hogy a homogén katalízisben elsőként bevezetett vízoldható Rh- és Ru-foszfin komplexek szilárd fázisú szerkezetét a mai napig sem sikerült leírni. Előállításukhoz a [RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] és [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] képzésére kidolgozott eljárást alkalmazták: a hidratált MCl<sub>3</sub>-t hat ekvivalens *m*tppms Na-sóval forralták etanolban. Míg a Rh-komplex összetétele megegyezett a Wilkinson komplexével, addig a Ru-komplex fémiononként nem három, hanem két foszfint tartalmazott [3], melyet később kétmagvú [{RuCl(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>]-ként jellemeztek (*2. séma*) [20].



2. séma [{RuCl(mtppms-Na)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>(µ-Cl)<sub>2</sub>] és [RuH(CO)Cl(mtppms-Na)<sub>3</sub>] előállítása

Ugyanezt a reakciót 2-metoxi-etanolban is elvégezték, és a vízoldható terméket [RuH(CO)Cl(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>]-ként azonosították a vegyület IR-spektrumában észlelt hidrid- és

karbonilcsoportra utaló jelek alapján [21]. A [RuH(CO)Cl(mtppms-Na)<sub>3</sub>]-t azonban részletesebben nem jellemezték, és nem vizsgálták a vízzel való reakcióit sem.

Míg a *m*tppms-Na viszonylag jól oldódik pl. alkoholokban, addig a *m*tppts-Na<sub>3</sub> szerves oldószerekben gyakorlatilag oldhatatlan. Ezért a Ru-komplexét gyakran úgy alakítják ki, hogy a foszfin vizes oldatához hidratált RuCl<sub>3</sub>-t adnak. Az utóbbit általában RuCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O összetétellel jellemzik, de a só víz- és a Ru(IV)-tartalma, illetve a n<sub>Cl</sub>/n<sub>Ru</sub> arány egyaránt függhet az előállítás mikéntjétől (kisebb-nagyobb eltérések lehetnek attól függően, hogy melyik cégtől vásároljuk a terméket). A labilis ligandumokkal bíró, adott összetételű, vízoldható Ru(II)-vegyületek, mint pl. [Ru(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>](tos)<sub>2</sub> [22] vagy a *cisz*-[RuCl<sub>2</sub>(dmso)<sub>4</sub>] [23] alkalmas(abb)nak tűntek a szintézisek kiindulási anyagaként.

A [Ru(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>](tos)<sub>2</sub> és ekvivalens mennyiségű vízoldható foszfinok (P= *m*tppms-Na, *m*tppts-Na<sub>3</sub>, *p*tppms-Na) vizes oldataiban [Ru(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>(P)]<sup>2+</sup> komplexek keletkezését mutatták ki. A ligandum koncentrációjának növelésével még egy foszfin koordinálódik, de még 12szeres ligandum felesleg esetén is csak a *cisz*-[Ru(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(P)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> és *transz*-[Ru(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(P)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> ionok azonosíthatók a multinukleáris NMR-mérések alapján [24]. A [Ru(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>](tos)<sub>2</sub> széles körű használatát azonban gátolja, hogy többlépéses előállításának egyik fázisában mérgező RuO<sub>4</sub> is képződik. Gondot okoz a komplex oxigénérzékenysége is, és gyakran hátrányos, hogy csak savas közegben stabilis [22].

Ezzel szemben a *cisz*-[RuCl<sub>2</sub>(dmso)<sub>4</sub>] nem oxidábilis, és könnyen előállítható a hidratált RuCl<sub>3</sub> dimetilszulfoxidos oldatának néhány perces forralásával [23]. Toluolos oldatát a *m*tppms Na-sójával forralva egy [RuCl<sub>2</sub>(dmso)(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>]-ként azonosított terméket nyertek, amely katalizátorként szolgált ciklohexén és különböző aldehidek vizes-szerves kétfázisú hidrogénezésében [25]. A feltételezett (de nem teljeskörűen bizonyított) összetétel meglepő egyrészt azért, mert a *m*tppms-nél kisebb térkitöltésű tifenilfoszfinnal [RuCl<sub>2</sub>(dmso)<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)] képződik [23], másrészt a jóval könnyebben szubsztituálható [Ru(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> és P=*m*tppms-Na (vagy *m*tppts-Na<sub>3</sub>) reakcióiban csak max. 2 foszfin Ru-ionhoz való koordinálódását igazolták [24]. *Ezen ellentmondások miatt kezdtük vizsgálni a vízoldható foszfinok és a [RuCl<sub>2</sub>(dmso)<sub>4</sub>] reakcióit mind toluolos, mind vizes közegben.* 

A [RuCl<sub>3</sub>(NO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] és [RuH(NO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] előállításához RuCl<sub>3</sub>NO-t alkalmaztak kiindulási anyagként [26], de a vízoldható K<sub>2</sub>[RuCl<sub>5</sub>NO]-t annak ellenére alig használják, hogy sem szilárd, sem oldatfázisban nem érzékeny az oxigénre. Az 1,3-ciklohexadién, illetve az  $\alpha$ -terpinén (1-*izo*propil-4-metil-1,3-ciklohexadién) és RuCl<sub>3</sub> reakciójában képződő [{( $\eta^6$ -arén)RuCl<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] (arén=C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>; C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>) komplexek sem levegőérzékenyek [27]. Trifenilfoszfinnal való reakcióikban [( $\eta^6$ -arén)RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)] komplexeket [27(a)], míg vizes oldataikban [( $\eta^6$ -

arén)Ru(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> részecskéket mutattak ki [28]. Érdemes megjegyezni, hogy később részletesebben vizsgálták a [{( $\eta^6$ -C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>)RuCl<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] vizes oldatait, és annak a pH-jától, illetve kloridion tartalmától függően további részecskéket pl. [{( $\eta^6$ -C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>)Ru}<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>-t , [{( $\eta^6$ -C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>)Ru}<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>-t azonosítottak [29]. *Mind a K<sub>2</sub>[RuCl<sub>5</sub>NO], mind a [{(\eta^6-arén)RuCl<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] komplexek kereskedelmi forgalomban kaphatók, és alkalmasnak ígérkeztek vízoldható katalizátorok akár vizes közegű előállítására is.* 

#### 2.1.2. Katalitikus reakciók szulfonált trifenilfoszfint tartalmazó Ru- és Rh-komplexekkel

A [RhCl(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>]-t elsőként a *3. sémán* látható olefinkarbonsavak hidrogénezésében alkalmazták katalizátorként [30].

$$\begin{array}{c} \underset{R_{2}}{\overset{R_{3}}{\underset{COOH}{\overset{R_{3}}{\underset{R_{2}}{\overset{R_{3}}{\underset{COOH}{\overset{R_{1}}{\underset{R_{2}}{\overset{R_{3}}{\underset{R_{2}}{\underset{R_{2}}{\overset{R_{3}}{\underset{R_{3}}{\atop{R_{3}}{\atop{R_{3}}{\atop{R_{3}}{\atop{R_{3}}{\atop{R_{3}}{\atop{R_{3}}{\atop{R_{3}}{\atop{R_{3}}}{\underset{R_{3}}{\atop{R_{3}}{\atop{R_{3}}{\atop{R_{3}}{\atop{R_{3}}{\atop{R_{3}}{\atop{R_{3}}{\atop{R_{3}}{\atop{R_{3}}{\atop{R_{3}}{\atop{R_{3}}{\atop{R_{3}}{\atop{R_{3}}{\atop{R_{3}}{\atop{R_{3}}{\atop{R_{3}}{\atop{R_{3}}{\atop{R_{3}}{\atop{R_{3}}{_{R_{3}}{\atop{R_{3}}{_{R_{3}}{_{R_{3}}{_{R_{3}}{_{R_{3}}{_{R_{3}}{_{R_{3}}{_{R_{3}}{_{R_{3}}{_{R_{3}}{_{R_{3}}{_{R_{3}}{_{R_{3}}{_{R_{3}}{_{R_{1$$

3. séma Olefinkarbonsavak vizes közegű hidrogénezése [RhCl(mtppms-Na)3] katalizátorral

A telítetlen dikarbonsavak észtereinek [RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] által katalizált, apoláris oldószerben végzett hidrogénezésekor az etil-maleát reakciója gyorsabb, mint az etil-fumaráté [31]. Ezzel szemben azt találták, hogy a vízben oldott fumársav redukciójának óránkénti katalitikus ciklusszáma (TOF<sub>0</sub>=1270 h<sup>-1</sup>) jelentősen meghaladja a maleinsavét (TOF<sub>0</sub> = 53 h<sup>-1</sup>). Ha azonban a vizes oldatokhoz bisz(2-metoxietil)étert (diglim) adtak növekvő mennyiségben, akkor azokban az elegyekben, melyekben a szerves oldószer koncentrációja 20 tf % aránynál nagyobb volt, a maleinsav gyorsabban redukálódott a fumársavnál [32]. Ugyanezen szubsztrátumok pH = 1-9 tartományban való hidrogénezése során arra is rámutattak, hogy az oldat pH-ja is befolyásolja a geometriai izomerek telítésének kinetikáját. Multinukleáris NMR és pH-potenciometrikus mérésekkel azt is bizonyították, hogy pH=1-9 oldatokban *cisz,mer*-[H<sub>2</sub>RhCl(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>] és *cisz,fac*-[H<sub>2</sub>RhCl(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>] részecskék vannak jelen, melyek csak sokkal bázikusabb közegben alakulnak át [HRh(H<sub>2</sub>O)(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>]-é [33].

A krotonsav [RhCl(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>] által katalizált telítését már a Rh-ra nézve egy ekvivalensnyi szabad *m*tppms is meggátolja (ugyanezt észlelték a [RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] által katalizált, nemvizes közegű hidrogénezésekben is [31]). A fumársav reakcióját azonban ugyanennyi foszfin csak kis mértékben inhibiálja, míg a maleinsav reakcióját 10 ekvivalens mennyiségben hozzáadott *m*tppms-Na jelenléte sem befolyásolja [30].

Később az is kiderült, hogy a *m*tppts-Na<sub>3</sub> vizes közegben már szobahőmérsékleten is pillanatszerűen és teljes konverzióval addícionálódik az akril-, a metakril- és az itakonsavra (*4. séma*), de a krotonsavval ez a reakció csak 50 °C-on és 12 óra alatt játszódik le [34].



4. séma Aktivált olefinek vizes közegű reakciója mtppts Na-sójával

A telítetlen dikarbonsavak és a monoszulfonált foszfin (mtppms-Na) kölcsönhatásáról, illetve annak a reakciók kinetikájára való hatásáról azonban nincs adat az irodalomban.

A malein-, a fumár-, a kroton- és az itakonsav hidrogénezését [{RuCl(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>] és "in situ" módon képzett [HRuCl(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>] komplexek jelenlétében is vizsgálták. Atmoszférikus nyomású H<sub>2</sub> jelenlétében 100-700 h<sup>-1</sup> óránkénti katalitikus ciklusszámot állapítottak meg. A krotonsav hidrogénezésének részletes kinetikai elemzése alapján megállapították [35], hogy az olefinek [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] által katalizált, nemvizes közegű hidrogénezésére leírt mechanizmus [31] alkalmazható a vizes közegű reakcióra is.

A víz jelenléte azonban nagymértékű változást idézhet elő még olyankor is, amikor a reaktánsok alig oldódnak ebben a közegben. A benzolban oldott 3,8-nonadiénsavat pl. a hidrofób [RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] jelenlétében reagáltatták atmoszférikus nyomású H<sub>2</sub>-nel. A reakcióban 3-nonénsav képződött, de ha a benzolos fázissal azonos térfogatú víz is jelen volt, akkor 8-nonénsav volt a főtermék [36]. A mai szóhasználattal "on water" reakcióként is jellemezhetném ezt a hidrogénezést. E nevet ui. azokra a reakciókra használják, amelyek bár vízben nem oldódó vegyületek között mennek végbe, de a lefolyásukra a víz jelenléte mégis jelentős hatással van [37]. A 3,8-nonadiénsav hidrogénezésében a víznek azt a szerepet tulajdonították, hogy lehetővé teszi a szubsztrátum COOH-csoportjának részleges deprotonálódását. Az ily módon kialakult karboxilát-csoport és a 3-helyzetű C=C kötés egyaránt koordinálódik a fémionhoz, és emiatt csak a kelát képzésében részt nem vevő, láncvégi C=C hidrogéneződik [36]. *A konjugált kettős kötéseket tartalmazó savak pl. a szorbinsav (a transz-hexa-2,4-diénsav részlegesen telített termékei gyakorlati szempontból fontosak) hidrogénezését ilyen körülmények mellett nem tanulmányozták.* 

Dror és Manassen vízben oldódó szubsztrátumot választott: az 1,4-buténdiol vizes oldatát a [RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] benzolos oldatával keverték atmoszférikus H<sub>2</sub> nyomáson. A keverés

leállítását követően a hidrogénezés terméke, az 1,4-butándiol a vízben maradt, és nem szennyeződött a benzolban levő katalizátorral [38].

A termék és a katalizátor elkülönül akkor is, ha az utóbbit szilárd fázishoz rögzítjük. Többféle megvalósítás létezik [39], de e helyen csak a munkámhoz szorosan kapcsolódók közül emelek ki néhányat. A szulfonált trifenilfoszfinok töltésük révén ioncserélő gyantákhoz kapcsolhatók, és komplexeik is heterogenizálhatók ilyen módon. A [{RuCl(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>] és a [RhCl(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>] sósavas oldatait pl. Molselect DEAE 25 dextrán alapú gyantával keverték, ami gyorsan és gyakorlatilag irrverzibilisen megkötötte a komplexet. A rögzített komplexeket eredményesen alkalmazták katalizátorként az olefinkarbonsavak hidrogénezésére mind szerves, mind vizes, mind kétfázisú rendszerekben [21]. A heterogenizált [{RuCl(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>]-t áramlásos rendszerben is használták katalizátorként allilbenzolok izomerizációjában, valamint alkinek, acetofenonok és a fenilacetilén hidrogénezésében [40]. A hangyasav dehidrogénezését pedig ioncserélőn rögzített Ru(II)-*m*tppts komplexekkel segítették elő [41].

A szilárd fázis és a foszfin között nemcsak elektrosztatikus kölcsönhatás, de kovalens kötés is kialakítható. A mezopórusos, sziliciumdioxid alapú hordozót (MCM 41) trifenilfoszfinnal módosították, és azzal reagáltatták a [{RuCl(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>]-t. A ligandumcsere lejátszódása után kapott, szilárd fázisú Ru-katalizátort a hangyasav bontásában alkalmazták [42]. Kereskedelmi forgalomban is kaphatók olyan polimerek, amelyeknek a felületén kovalens kötéssel rögzített foszfin van. Az *5. sémán* feltüntetett fémkomplexeket ilyen polimeren rögzítve alkalmazták az allilbenzolok izomerizálásában [43]. A homogén katalizátorokhoz képest kisebb aktivitást tapasztaltak, de ennél súlyosabb hátrány az, hogy a komplexek fokozatosan oldatba mennek [44].



5. séma Az allilbenzol izomerizálása

Az allilbenzolok egyrészt megtalálhatók a növények szervezetében, másrészt különböző iparágak (pl. illat- és gyógyszerek, valamint fűszerek) alapanyagai. Az izomerizációjuk révén képződő propenilbenzoloknak szintén többféle felhasználásuk van [45], ezért ezt az átalakulást többen tanulmányozzák. Vizes-szerves kétfázisú rendszerben pl. úgy vizsgálták, hogy a vizes oldat hidratált RhCl<sub>3</sub>-t és fázisátvivőként [( $C_8H_{17}$ )<sub>3</sub>N( $CH_3$ )]Cl-t (Aliquat 336) tartalmazott. Nemcsak az oldatban kialakuló ionpár, a [( $C_8H_{17}$ )<sub>3</sub>N( $CH_3$ )][RhCl<sub>4</sub>] katalitikus aktivitását tanulmányozták, de annak szol-gél módszerrel heterogenizált formáját is

vizsgálták. A szol-gél módszer lényege: a tetraalkoxi-szilánok részleges hidrolízisekor kialakuló Si-OH csoportok vízkilépés mellett olyan polimereket alkotnak, melyeknek üregei a gélesedés során képesek az ott levő komplexek befogadására. A gél adott hőfokon való szárítása során üvegszerű anyagok képződnek [46].

Felmerült, hogy az 5. sémán látható Ru-, Rh- és Ir-komplexeket szol-gél módszerrel rögzített formában is kellene alkalmazni az allilbenzol átalakításában. Az alkoxi-szilánok részleges hidrolíziséhez azonban víz is kell, és a polikondenzáció is víz kilépésével jár. A PPh<sub>3</sub>-ligandumú komplexek azonban vízben gyakorlatilag nem, és a szol-gél előállítások során általánosan használt víz-metanol elegyekben is csak igen kis mértékben oldódnak. Kézenfekvőnek tűnt, hogy a vízben jól oldódó [{RuCl(mtppms-Na)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>]-t, [RhCl(mtppms-Na)<sub>3</sub>]-t és [IrCl(CO)(mtppms-Na)<sub>2</sub>]-t heterogenizáljuk szol-gél módszerrel, és hasonlítsuk össze a szabad és a rögzített katalizátorok aktivitását az allilbenzol izomerizációjában.

Az előző sorokban arról a hátrányról írtam, amelyet a PPh<sub>3</sub>-nak és komplexeinek hidrofób jellege idéz elő. A *m*tppts-t tartalmazó komplexek szilárd formában való előállításakor pedig a foszfin hidrofil jellege okoz gondot, ezért gyakran folyamodnak a *m*tppts-t tartalmazó komplexek "in situ" képzéséhez. Ilyen katalizátorokat alkalmaztak pl. az  $\alpha,\beta$ -telítetlen aldehidek szelektív redukciójában [47]: a 3-metil-2-butenal (prenal) toluolos oldatát 20 bar H<sub>2</sub> nyomáson keverték egy olyan vizes oldattal, mely hidratált RhCl<sub>3</sub>-t és öt ekvivalens *m*tppts-t tartalmazott (T=35-50°C). Ebben az esetben kizárólag telített aldehid képződött. Ha azonban azonos körülmények között RuCl<sub>3</sub>-at alkalmaztak, akkor egyedüli termékként a telítetlen alkoholt (prenol) azonosították.

 $^{31}$ P NMR vizsgálatokkal igazolták, hogy a Ru-komplexből H<sub>2</sub> atmoszférában [HRuCl(*m*tppts-Na<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] alakul ki, amelyet *m*tppts-Na<sub>3</sub> és [HRuCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] közötti ligandumcsere reakcióból szilárd formában is elkülönítettek [48]. NaI jelenlétében azonban [HRuI(*m*tppts-Na<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]-t kaptak, amely a [HRuCl(*m*tppts-Na<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]-nél aktívabban katalizálta a propanál vizes közegű hidrogénezését [49]. A *m*tppts-Na<sub>3</sub> és [H<sub>2</sub>Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] közötti ligandumcsere termékét pedig [H<sub>2</sub>Ru(*m*tppts-Na<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]-ként azonosították [50].

Más kutatók arra világítottak rá, hogy amennyiben a prenal toluolos vagy benzolos oldatát az "in situ" kialakított Ru-*m*tppts vizes oldatának jelenlétében hidrogénezték, akkor az utóbbi oldatból [( $\eta^6$ -arén)RuH(*m*tppts-Na\_3)\_2]Cl különíthető el. Ezek a vízoldható, félszendvics Ru-komplexek nem, de a [{RuCl(*m*tppts-Na\_3)\_2}\_2( $\mu$ -Cl)\_2], a [HRuCl(*m*tppts-Na\_3)\_3], a [HRu(OAc)(*m*tppts-Na\_3)\_3] és a [H<sub>2</sub>Ru(*m*tppts-Na\_3)\_4] katalizálják nemcsak a prenal [51], de a kroton- és a fahéjaldehid, valamint a telítetlen ketonok redukcióját is 20-50 bar H<sub>2</sub> nyomáson

[47]. Pl. a *transz*-fahéjaldehid redukciójában –a 6. *sémán* bemutatott lehetséges termékek közül– a fahéjalkohol az egyedüli termék:



6. séma Fahéjaldehid hidrogénezésének lehetséges termékei

Az aldehidek hidrogénezésével összefüggésben említett [ $HRuX(mtppts-Na_3)_3$ ] (X=Cl, I) és [ $H_2Ru(mtppts-Na_3)_4$ ] komplexek mtppms-t tartalmazó analógjai közül csak a [ $HRuCl(mtppms-Na)_3$ ] volt ismert, az aldehidek Ru-mtppms komplexek általi hidrogénezésére vonatkozóan pedig egyáltalán nem voltak adatok.

Ismert volt azonban, hogy Blum és mts-i a klórbenzolban oldott aldehidek [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] által katalizált redukciójában H-donorként Na-formiát vizes oldatát használták. Redukció csak fázisátvivő jelenlétében játszódott le (kvaterner ammónium sót alkalmaztak). Az aldehid koncentrációjának növelésével a konverzió maximum görbe szerint változott, amit szubsztrátum inhibícióval értelmeztek. Ennek elkerülésére pl. benzaldehid esetén azt ajánlották, hogy a szerves fázis aldehidre nézve <0,8 M-os legyen [52]. Hasonló jelenségeket észleltek, ha heterogenizált Ru-komplexet alkalmaztak katalizátorként [53].

Joó és Bényei úgy alakították át ezt a rendszert, hogy a katalizátort annak vízoldható változatára cserélték. Ezzel szükségtelenné vált a fázisátvivő, mert a szubsztrátum (korlátozottan, de kellő mértékben) és a [{RuCl(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>] is oldódik a formiát vizes oldatában. Az aldehidek korlátozott vízoldhatósága miatt a szubsztrátum inhibíciója sem lép fel, ezért ebben az elrendezésben maga az aldehid is alkalmazható másik fázisként. A részletes kinetikai elemzések eredményeként arra a következtetésre jutottak, hogy a katalitikus ciklusban kialakuló [HRu(HCO<sub>2</sub>)(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>] reagál az aldehidekkel. A telítetlen aldehidek szelektíven telítetlen alkohollá alakíthatók [54], így a fahéjaldehid is szelektíven fahéjalkohollá redukálható (*7. séma*):



7. séma Fahéjaldehid [{RuCl(mtppms-Na)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>(µ-Cl)<sub>2</sub>] által katalizált szelektív redukciója vizes Na-formiáttal

Míg a Ru-*m*tppms komplex által katalizált H-átviteli reakciókat a 7. *sémán* feltüntetett körülmények között részleteiben is megvizsgálták, addig a [RhCl(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>] által

katalizált reakciókkal kapcsolatban csak egyetlen adatot közöltek: a benzaldehid benzilalkohollá való átalakulásának sebessége kb. 1/70-ed része annak, mint amit a Rumtppms katalizátor jelenlétében mértek [54]. Célszerűnek láttuk a vizsgálatok kiterjesztését további aldehidek [RhCl(mtppms-Na)<sub>3</sub>] által katalizált redukciójára nemcsak vizes-szerves kétfázisú rendszerben, de olyan szerves oldószer-víz elegyekben is, amelyek mind a szubsztrátumot, mind a Rh-katalizátort, mind a HCOONa-t oldják. Az összehasonlítás érdekében ugyanilyen összetételű folyadékelegyekben indokoltnak tűnt meghatározni a megfelelő Ru-mtppms komplexek katalitikus aktivitását is.

A tapasztalatok azt mutatják, hogy nemcsak a telítetlen aldehidek C=C csoportját, de egyéb olefineket sem lehet redukálni a [{RuCl(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>] által katalizált hidrogénátvitellel vizes formiát oldatban. Ez azért meglepő, mert ezt a komplexet elsőként éppen olefinkarbonsavak hidrogénezésében használták katalizátorként [3]. Ezek a hidrogénezések azonban savas (pH=1), a Na-formiátról való H-transzfer reakciók pedig enyhén lúgos oldatokban játszódnak le. Annak eldöntésére, hogy vajon a pH eltérése okozza-e ezt az ellentmondást, *különböző pH-jú vizes oldatokban is megvizsgáltuk a fahéjaldehid* [{RuCl(*mtppms-Na*)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>] által katalizált, kétfázisú hidrogénezését.

Aldehidek és ketonok redukciójához nemcsak Na-formiátot, de *izo*propanolt is gyakran alkalmaznak H-donorként. A 8. *sémán* a ketonok [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)] által katalizált redukciójának tipikus körülményeit is feltüntettem [55].



8. séma Oxovegyületek [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)] által katalizált H-átviteli redukciója izopropanollal

Az aldehidek és ketonok redukcióját *izo*propanol-víz elegyben is vizsgálták. A katalizátort "in situ" képezték a *m*tppts-Na<sub>3</sub> és [{Rh(cod)Cl}<sub>2</sub>] reakciójában, bázisként pedig Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-t alkalmaztak. A homogén oldatból a terméket dietiléterrel extrahálták, a Rh-katalizátort tartalmazó vizes oldatot pedig több ciklusban, lényegében változatlan konverzió elérésével ismételten felhasználták [56].

Amennyiben a 8. sémán feltüntetett keton R<sub>1</sub> és R<sub>2</sub> szubsztituense különbözik, akkor optikai indukciót kiváltó katalizátorokkal királis alkoholok nyerhetők [57]. A termékek ipari jelentősége miatt kiterjedt vizsgálatok folynak a megfelelő katalizátorok előállítására. Spanyol együttműködő partnereink 1995-ben felvetették, hogy *azokat a [{η<sup>6</sup>-C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>}Ru(aa}](BF<sub>4</sub>)<sub>3</sub> és [{η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>})M(aa)}<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (M=Rh, Ir) királis komplexeket,* 

melyeket aminosavakkal (Haa) képeztek [58], alkalmazzuk katalizátorként enantioszelektív redukciókban.

A ketonoknak a  $[\{\eta^6-C_{10}H_{14})Ru(aa)\}_3](BF_4)_3$  komplexek által katalizált enantioszelektív redukcióit már kiterjedten tanulmányoztuk, amikor Noyori és mts-i megjelentették első közleményüket a *N*-p-toluolszulfonil-*1*,2-difeniletiléndiamint (TsDPEN) tartalmazó, félszendvics Ru-komplexekkel végzett hasonló vizsgálataikról [59]. A *9. sémán* látható Ru-hidridet azonosították katalitikusan aktívnak a külső szférás redukcióban (a keton nem koordinálódik a fémionhoz, csak a ligandumokkal van közvetlen kapcsolatban). A TsDPEN különféle variációit is előállították, és nemcsak a Ru, de Rh- és Ir-ionokkal képzett félszendvics komplexeit is jó hatásfokkal alkalmazták az oxo-vegyületek redukcióiban [60].



9. séma A ketonok félszendvics Ru(II)-komplex által katalizált H-átviteli reakciójának mechanizmusa

Kezdetben H-donorként kizárólag *izo*propanolt, de később H<sub>2</sub>-t és HCOOH-NEt<sub>3</sub> azeotróp elegyet is használtak [61]. A ketonoknak a félszendvics Ru(II)-TsDPEN komplex által katalizált, vizes-szerves kétfázisú redukcióját is megvalósították, amely reakcióban Na-formiátot alkalmaztak redukálószerként [62].

A 7. sémán már bemutattam, hogy ezekben a H-átviteli reakciókban a formiátion HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>ná alakul át, amely az oldat pH-jától függően egyensúlyban van a széndioxiddal. Később kiderült, hogy a katalizátorok egy része nemcsak a H-átvitelt, de a HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> és a CO<sub>2</sub> formiáttá, illetve hangyasavvá való redukcióját is jó hatásfokkal elősegíti. A CO<sub>2</sub> hidrogénezése iránti érdeklődés fokozódott annak felismerése óta, hogy a hangyasav alkalmas H<sub>2</sub> tárolására [63]. Húsz óra alatt az alkalmazott katalizátortól függően a *2.1.2-1. egyenlet* szerinti reakcióban TON=12-87 értékeket állapítottak meg. A CO<sub>2</sub> homogén katalizátorokkal végzett hidrogénezéseinek túlnyomó részét bázis (pl. NaOH, NaHCO<sub>3</sub>, különféle aminok stb.) jelenlétében végzik. Ha bázisként NaHCO<sub>3</sub>-t alkalmaztak, akkor CO<sub>2</sub> távollétében is képződött formiát (*2.1.2-2 egyenlet*; TON=3) [64].

$$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons HCOOH$$
 (2.1.2-1)

$$HCO_3^- + H_2 \rightleftharpoons HCO_2^- + H_2O \qquad (2.1.2-2)$$

Már a legelső cikkek egyikében leírták, hogy a [RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] vagy [RuH<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] által katalizált, benzolban végzett CO<sub>2</sub> hidrogénezésekben már igen kis mennyiségű víz jelenléte is előnyös. E kedvező hatás felismerése ellenére csaknem 20 év múlva került sor a CO<sub>2</sub> vizes közegű, [RhCl(*m*tppts-Na<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] által katalizált hidrogénezésére. A redukció csak bázis (HNEt<sub>2</sub>, NEt<sub>3</sub>) jelenlétében játszódott le, és a katalitikus aktivitást a [HRh(*m*tppts-Na<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(S)] (S=oldószer) részecskének tulajdonították [65].

A monoszulfonált PPh<sub>3</sub>-t tartalmazó Rh-komplex vizes oldata szintén katalizálja a CO<sub>2</sub> hidrogénezését (20 bar CO<sub>2</sub>, 60 bar H<sub>2</sub>, 24°C-on: TOF = 0,11 h<sup>-1</sup>). Lényegesen jobb eredményeket értek el azonban akkor, ha 1 M-os NaHCO<sub>3</sub> oldatot hidrogéneztek (TOF =262 h<sup>-1</sup>). Még nagyobb átalakulási fokot kaptak, ha a NaHCO<sub>3</sub> oldatot [{RuCl(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>] katalizátorral hidrogénezték: 0,3 M-os NaHCO<sub>3</sub> oldatban 35 bar CO<sub>2</sub> és 60 bar nyomású H<sub>2</sub> jelenlétében a reakció kezdeti szakaszát TOF<sub>0</sub> = 9600 h<sup>-1</sup> jellemzi 80°C-on [66]. Ez a kiemelkedő katalitikus hatás inspirált bennünket arra, hogy a *HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> redukciójában megvizsgáljuk* a szulfonált PPh<sub>3</sub> ligandumokat tartalmazó egyéb Ru-komplexek pl. a [*RuCl<sub>3</sub>*(*P*)<sub>2</sub>(*NO*)] (*P*= *mtppms-Na*, *mtppts-Na<sub>3</sub>) aktivitását* is.

A 2.1.2-1 egyenlet jelzi, hogy a hangyasav megfelelő katalizátor jelenlétében hidrogénre és széndioxidra bomlik. Számos heterogén és homogén katalizátorról beszámoltak már [67], amelyek elősegítik a dehidrogéneződést. E helyen csak az elsőként alkalmazott, vízoldható Ru-katalizátorokat említem, amelyeket RuCl<sub>3</sub> vagy [Ru(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>](tos)<sub>2</sub> és két ekvivalens *m*tppts-Na<sub>3</sub> "in situ" reakciójában állítottak elő [68]. Míg a hangyasav reakciójában CO<sub>2</sub> és H<sub>2</sub> gázelegye képződik, addig a formiátsók és a víz reakciójának (ld. 2.1.2-2. egyenlet) egyetlen gáznemű terméke van: a H<sub>2</sub>.

A  $HCO_2^-$  dehidrogénezését számos katalizátor előidézi, így a [{RuCl(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>(µ-Cl)<sub>2</sub>] is, aminek az a következménye, hogy a  $HCO_3^-$ -nak ugyanezen katalizátorral végzett hidrogénezése nem játszódik le teljes mértékben. A reakció egyensúlyi helyzete szabályozható pl. a H<sub>2</sub> nyomásával: nagyobb nyomás esetén a redukció, míg kis nyomás alkalmazásakor a H<sub>2</sub> fejlődése lép előtérbe. Ez az első példa az irodalomban a kizárólag szervetlen sók reakciójára épülő, adalékanyagot (bázist) nem alkalmazó, és oldószerként egyedül vizet tartalmazó H<sub>2</sub>-tároló rendszerre [69].

Az aldehidek [{RuCl(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>] által katalizált, Na-formiátról történő redukciójának (ld. 7. séma) mellékterméke a HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ami ugyanezen Ru(II)-komplex közreműködésével formiáttá hidrogénezhető. Kíváncsiak voltunk arra, hogy *az aldehidek redukciója megvalósítható-e úgy, hogy a redukálószert katalitikus mennyiségű NaHCO<sub>3</sub> hidrogénezével képezzük (10. séma).* 



10. séma Aldehidek szelektív, katalitikus hidrogénezése NaHCO3 jelenlétében

#### 2. 2. A foszfa-urotropinok és átmenetifém komplexeik, valamint azok katalitikus sajátságai

#### 2.2.1. Az 1,3,5-triaza-7-foszfa-adamantán és származékai

A textilek lángmentesítésére alkalmas vegyületek kutatása során felfedezték, hogy P(CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>, formaldehid és ammónia oldatából az oldószer szobahőmérsékleten való elpárolgása után egy levegőn stabilis, kristályos anyag válik ki. Ugyancsak 1,3,5-triaza-7-foszfa-adamantán (1,3,5-triaza-7-foszfa-triciklo[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]-dekán, pta) képződik, ha az ammóniát urotropinnal helyettesítjük [5]. Formálisan a reakció úgy tekinthető, hogy a hexametilén-tetramin egyik N-atomja P-atomra cserélődik (*11. séma*), ezért e terméket foszfa-urotropinként is emlegetik.



11. séma Az 1,3,5-triaza-7-foszfa-adamantán (pta) előállítása

Jól oldódik nemcsak szerves oldószerekben (pl. diklórmetán, kloroform, széntetraklorid, metanol, etanol), de vízben (235g pta/1dm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O) is. A levegőn történő előállítása is jelzi, hogy oxigénre nem érzékeny. Oxidja pl. hidrogénperoxiddal nyerhető, és ez a származék, valamint maga a pta is N-alkilezhető metil-jodiddal [5(b)].

A *11. séma* szerinti előállítást oly módon is elvégezték, hogy az NH<sub>3</sub> egy részét szulfamiddal (NH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>), illetve NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>NH<sub>2</sub> vegyületekkel helyettesítették. Ekkor az egyik N-CH<sub>2</sub>-N helyét N-S(O<sub>2</sub>)-N [70], illetve N-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-N (n=2 [71], n=0 vagy 6 [72]) csoport foglalja el. A P(CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>-t 1,4,7-triazaciklononánnal reagáltatva 1,4,7-triaza-9-foszfatriciklo-tridekánt állítottak elő, melyben a N-atomokat -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- csoportok kötnek össze. E vegyület nemcsak méretében, de tulajdonságaiban is eltér a pta-tól: pl. metil-jodiddal nem N-, hanem P-alkil származéka nyerhető [73].

A pta P-alkil származékát azonban csak kerülő úton, két lépésben tudták előállítani. A  $P(CH_2OH)_3$ -t metil- vagy etil-halogeniddel P-alkilezték [74], majd az így kialakított [R- $P(CH_2-OH)_3$ ]Cl-t ammónium-acetáttal reagáltatták formaldehid jelenlétében [75]. Ugyancsak P(V)-vegyületek képződnek azokban az addíciós folyamatokban is, amelyekben a pta-t fenantrénkinonnal, orto-kinonokkal, azidokkal vagy  $\alpha$ -diketonokkal reagáltatták [72(b)]. Az aldehidek és akrilsavészter Morita–Baylis–Hillman-féle reakciójában pedig azt észlelték, hogy a folyamat szerves katalizátoraként használt pta és az észter (annak C=C kötése révén) egy olyan adduktumot alkot, amelynek hidrolízise 7-(2-karboxietil)-1,3,5-triaza-7-foszfa-adamantán képződéséhez vezet (*12. séma/i*) [76]. Az *aktivált olefinek és a pta reakcióinak szisztematikus vizsgálatára azonban nem találtunk utalást az irodalomban*.

Lényegesen bővebbek az ismeretek a pta N-atomjainak reakcióval kapcsolatosan. A foszfin vízoldékonysága – az urotropinéhoz hasonlóan– a víz és a N-atom között kialakuló H-hídkötéseknek köszönhető. E kötések által létrehozott hálózatot módosítja a foszfin protonáltsági foka: a híg savak a három N-atom egyikét protonálják (*12. séma/ii*). Ennek, a (pta-H)<sup>+</sup>-ként rövidített ionnak a kialakulását pH-potenciometrikus és <sup>31</sup>P NMR spektroszkópiai módszerekkel tanulmányozták [77]. A meghatározás módjától függő pK =5,63-6,0 értékek sokkal közelebb vannak az urotropin pK=6,2, mint a PMe<sub>3</sub> pK=8,65 értékéhez [78]. Ez is utal arra, hogy nem a P-, hanem a N-atom protonálódik.



12. séma A pta néhány származéka i) akrilsavészter; ii) 0,1M HCl; iii) 16%-os HBr; iv) RX; v) (RCO)<sub>2</sub>O.

Töményebb, 16 %-os HBr-ban oldva a pta-t, annak gyűrűje [P(CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]Br<sub>3</sub> képződése mellett felnyílik (*12. séma/iii*) [79]. Az ebből a sóból felszabadított P(CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> és aromás aldehidek reakciójában olyan pta-származékokat állítottak elő, amelyekben a N-atomok közötti C-atomok mindegyike aril-csoporttal szubsztituált [80]. Megemlítem azt is, hogy a P-atomhoz kapcsolódó C-atomok egyike is módosítható [81], de ilyen származékokat egyáltalán nem tanulmányoztam.

A pta és alkilhalogenidek (RX) reakciójában –a protonálódáshoz hasonlóan– a foszfin három N-atomja közül csak egy N-alkileződik, mely termékeket (pta-R)X jelzéssel fogom feltüntetni. A pta-val kapcsolatos kutatásaink megkezdésekor a (pta-Me)I [5] mellett csak a benzil-kloriddal (BnCl) képzett (pta-Bn)Cl [77(a)] volt ismert (*12. séma/iv*).

Később a pta-t reagáltatták benzil-bromiddal [82] és annak *para*-helyzetben *terc*-butil-[83], valamint metoxi-csoporttal [84] szubsztituált származékával is. A pta N-alkilezett származékaihoz jutottak akkor is, amikor a Br-ecetsav metilészterét [82], 2-brómmetil-piridint [85], 1,4-dijódbutánt [86] és alkil-jodidokat (CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>I, ahol n = 1 [86], n = 2 [87], n = 3 [88], n=11, 15, 17 [89]) alkalmaztak reaktánsként. *A korábbi vizsgálatoktól eltérően olyan bifunkciós alkilezőszerek használatát terveztük, amelyeket legalább 2 ekvivalensnyi pta-val reagáltatva kelátképző foszfinokat tudunk előállítani. Érdekesnek ígérkezett annak eldöntése is, hogy amennyiben az N-alkilezett pta ellenionjaként szulfonált foszfint használunk, akkor ezek a foszfinok –a közöttük levő elektrosztatikus kölcsönhatás révén– egyidejűen koordinálhatók-e ugyanahhoz a fémionhoz.* 

A (pta-Me)<sup>+</sup>-t nemcsak metil-jodiddal [5], de trifluormetil-szulfonáttal is előállították. Az utóbbi metilezőszert ekvimolárisnál nagyobb mennyiségben alkalmazva a pta 3 N-atomja közül kettő alkileződik, illetve a közöttük levő CH<sub>2</sub>-csoport is eltávolítható [90]. Ugyancsak biciklusos vegyület képződik a pta és ecetsavanhidrid reakciójában (*12. séma/v*). A 3,7diacetil-1,3,7-triaza-5-foszfabiciklo[3.3.1]nonán (DAPTA) [91] mellett ismert a hangyasavanhidriddel képzett analóg származék is [92].

# 2.2.2. A foszfa-urotropinok átmenetifém komplexei és azok katalitikus sajátságai

Az előző fejezetben ismertetett származékok jelzik, hogy a pta bizonyos reakciókban az urotropinnal analóg módon, más átalakításokban pedig foszfinként viselkedik. Ugyanez a kettősség jellemzi a fémionokhoz való viszonyát is. N-atomja révén lép kapcsolatba a hard típusú fémionokkal: pl. MnX<sub>2</sub> (X=Cl, Br) sókkal [MnX<sub>2</sub>(pta- $\kappa N$ )<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] [93], ZnCl<sub>2</sub>-dal pedig [ZnCl<sub>2</sub>(pta- $\kappa N$ )<sub>2</sub>] keletkezik [94].

Több (és többféle) donoratomja révén a pta egynél több fémionhoz is képes koordinálódni: pl. a dmso-ban oldott  $[(\eta^5-C_5H_5)Ru(pta)_2Cl]$ -hoz Ag<sup>+</sup>-t adva nem AgCl csapadék, hanem olyan vízben oldódó láncpolimer képződik, melyben a pta P-atomja a Ru(II)-ionhoz, egyik N-atomja pedig Ag(I)-hoz kapcsolódik [95]. Lineáris polimert nyertek ki a  $[(\eta^5-C_5H_5)Ru(pta)_2Cl]$ -t, KCN-t és K[Au(CN)<sub>4</sub>]-t tartalmazó vizes oldatból is [96].

A pta és AgNO<sub>3</sub> vizes oldatából elkülönített polimerben minden pta (a P- és két Natomja révén) három Ag-ionhoz kapcsolódik [97]. Eltérő szerkezetű polimereket kaptak azonban akkor, ha az oldat benzoesavat vagy különböző dikarbonsavakat is tartalmazott. Az Ag-ionok ui. nemcsak a pta donoratomjaihoz, de a segédligandumokból bázis hatására kialakuló karboxilát-csoportokhoz (vagy a benzoesav-származékok egyéb szubsztituenseihez pl. CN-, NH<sub>2</sub>-csoportokhoz) is koordinálódtak [98]. A karboxilátcsoport hatása akkor is megmutatkozott, amikor a pta-t AgNO<sub>3</sub> helyett Ag-acetáttal, vagy Ag-trifluoracetáttal reagáltatták metanolban. Az un. létratípusú polimerekben a tartóléceket a –[PTA–Ag–PTA]– láncok képviselik, melyeket az CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, illetve CF<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> karboxilátcsoportjai, mint létrafokok kötik össze [99]. *Nem találtunk azonban az irodalomban adatot arra, hogy milyen hálózat alakul ki az Ag-ion és olyan pta-származék között, amely maga is tartalmaz karboxilátcsoportot*.

A pta foszfinként koordinálódik azokban a legelsőként megismert komplexekben, melyeket a pta és a feleslegben alkalmazott [M(CO)<sub>6</sub>] (M=Mo, Cr, W) vagy [Fe(CO)<sub>5</sub>] vízmentes diglimben végzett reakciójában állítottak elő [100]. A *13. sémán* feltüntetett koordinációs módok közül ez a leggyakoribb, és az általam vizsgált komplexek mindegyikére (kivéve a *4.1.2.2. fejezetben* tárgyalt koordinációs polimert) ez igaz. A képletek könnyebb átláthatóságának érdekében a pta=pta- $\kappa P$  azonosságot használom, és csak az ettől való eltérést jelzem.



13. séma Az 1,3,5,-triaza-7-foszfaadamantán koordinációs módjai

Az egykristályként is kinyert [Mo(CO)<sub>5</sub>(pta)] molekulaszerkezete alapján meghatározták a foszfin Tolman féle kúpszögét (102°). Bár a PMe<sub>3</sub> kúpszöge kicsit nagyobb, és a molekula is sokkal flexibilisebb az adamantán-szerkezetű pta-nál, nagy hasonlóságot véltek a két foszfin között [101]. A 38 °C forráspontú, oxigénérzékeny PMe<sub>3</sub>-mal szemben azonban a pta sokkal könnyebben kezelhető, hiszen levegőn is stabilis, és széles hőmérsékleti tartományban szilárd halmazállapotú. Felismerve azt az előnyét, hogy komplexei nemcsak szerves oldószerben, de vízben is oldódnak, Debrecenben kezdtük el az átmenetifémekkel képzett komplexeinek szintézisét és katalitikus alkalmazását, amit később D.J. Darensbourg professzorral (Texas A&M) együttműködésben folytattunk egy 1991-ben induló NSF-MTA pályázat keretében.

Munkánk kezdetekor a már említett, pta-tartalmú karbonil-komplexeken kívül csak a [HgX<sub>2</sub>(pta)] (X=Cl, Br, I, CN, SCN) komplexek voltak ismertek, melyeket a HgX<sub>2</sub> és a pta forró metanolos oldatában állítottak elő. A Hg(II)-pta komplexek tulajdonságait –oldékonysági problémák miatt– kizárólag szilárd állapotban vizsgálták [102], azaz semmilyen tapasztalat nem volt a pta-tartalmú komplexek vizes oldatbeli viselkedésével kapcsolatban. Elsődleges célul tűztük ki a szulfonált trifenilfoszfinok Ru-, Rh-, Pd- és Ni-komplexeivel analóg, de pta-tartalmú komplexek előállítását és jellemzését.

A szulfonált foszfint tartalmazó Ru-komplexek vizes közegben mutatott katalitikus aktivitásával történő összehasonlítás érdekében *célszerű volt a Ru-pta komplexek hatékonyságának ugyanazon reakciókban való tanulmányozása is. Elsőként annak megvizsgálását terveztük, hogy az aldehidek vizes-szerves kétfázisú redukcióit hogyan befolyásolja az, hogy a Ru(II)-katalizátor aromás (mtppms) vagy alifás foszfint (pta) tartalmaz.* 

A [RuCl<sub>2</sub>(pta)<sub>4</sub>] katalizálja a 2.1.2. fejezetben már tárgyalt HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> redukciót is, mely reakcióban a [RuHX(pta)<sub>4</sub>]-t (X=Cl vagy H<sub>2</sub>O) tekintették a hidrogénkarbonátion hidrogénezésében aktív részecskének [103]. További pta-tartalmú Ru-hidridek képződését vártuk, amikor célul tűztük ki a [{( $\eta^6$ -arén)RuCl<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] és pta vizes közegű reakciójának vizsgálatát H<sub>2</sub> atmoszférában. Fontosnak tartottuk az "in situ" és az izolált [( $\eta^6$ - $C_{10}H_{14}$ )RuCl<sub>2</sub>(pta)] és H<sub>2</sub> reakciójában képzett Ru-hidrid komplexek katalitikus aktivitásának vizsgálatát a HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> hidrogénezésében.

E célok megvalósításához előállítottuk a  $[(\eta^6-arén)RuCl_2(pta)]$  (arén=  $C_6H_6$ ,  $C_{10}H_{14}$ ) komplexeket, és meghatároztuk a molekulaszerkezetüket is. Ekkor jelent meg Dyson és mtsinak a közleménye, melyben beszámoltak a  $[(\eta^6-C_{10}H_{14})RuCl_2(pta)]$  molekulaszerkezetéről és rákellenes hatásáról [104]. Később, igen széles körű tanulmányokat folytattak olyan analóg komplexekkel, amelyekben az aromás csoportot változtatták és/vagy a kloridionokat helyettesítették más anionokkal. Kiterjedt vizsgálataik fókuszában a komplexek biológiai hatása volt: a Ru-Arén-PTA névből származó, RAPTA mozaikszóval megjelölt vegyületek tumor áttéteket gátló hatását klinikai vizsgálatokban jelenleg is tanulmányozzák. Ezekről az élettani hatásokról sokoldalúan beszámoltak különféle összefoglalókban [105], így ezek részletezésétől eltekintek. A komplexek katalitikus hatásáról egyetlen cikket közöltek: a  $[(\eta^6-C_{10}H_{14})RuCl(pta)_2]Cl-t$  katalizátorként alkalmazták a benzol vizes-szerves kétfázisú hidrogénezésében [106].

Gimeno és mts-i arról számoltak be, hogy a  $[(\eta^6 \text{-arén})\text{RuCl}_2(P)]$  (arén= C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>; P=pta, (pta-Bn)Cl) komplexek katalizálják a nitrilek hidratálását a *14. sémán* látható

körülmények között [107]. Bár a félszendvics Ru-komplexeknél kisebb aktivitással, de a reakciót elősegíti a  $[RuCl_2(pta)_4]$  is. Alkalmazásával kapcsolatban megemlítették, hogy a) levegő jelenlétében sem veszíti el az aktivitását többszöri felhasználás során sem; b) az amidok a reakcióelegy lehűtését követő dekantálással jó hozam mellett kinyerhetők [108].



14. séma Nitrilek hidratálása

Célunk volt, hogy a [RuCl<sub>2</sub>(dmso)<sub>4</sub>] és P=pta, (pta-Bn)Cl reakciójában képződő komplexek nitrilek hidratálásában mutatott aktivitását is felderítsük.

Az említett félszendvics Ru-komplexeket az allilalkoholok ketonokká való redoxi izomerizálásához is alkalmaztuk. A hagyományos eljárásokban ezt az átalakítást olyan oxidációs és redukciós folyamatok kombinálásával oldják meg (a *15. séma /*b/ és /c/ útja e két reakció sorrendjében különbözik): ezekben gyakran toxikus és/vagy erősen korrozív reaktánsokat alkalmaznak. Környezetkímélőbb és egyszerűbb megvalósítást kínál az allilalkoholok redox izomerizációja (*15. séma /*a/ út).



15. séma Lehetőségek allilakoholok ketonokká alakítására

Bár az allilalkoholok redox izomerizációjára számos homogén katalizátort leírtak már, de legtöbbje csak a környezetet károsító, szerves oldószerekben oldódik [109]. Ezért többen kutatják a vízben lejátszódó folyamatokat is [110], elsőként a [Ru(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>](tos)<sub>2</sub>-t alkalmazták. Kimutatták, hogy már 25-45 °C-on katalizálja a vízoldható, rövidebb szénláncú allilalkoholok izomerizációját, és széleskörű vizsgálatokat folytattak a reakció mechanizmusának felderítése érdekében [111].

Az 1-propén-3-ol  $[(\eta^6-C_{10}H_{14})RuCl_2(bmim)]$  (bmim=1-butil-3-metil-imidazol-2ilidén) által katalizált hidrogénezésekor kimutatták, hogy izomerizáció révén propanal is képződik köztitermékként [8(j), 110]. Hosszabb szénláncú 1-alkén-3-ol vegyületeket is hidrogéneztek ugyanezen komplex különböző pH-jú vizes oldatainak jelenlétében, és a pH~7 oldatokban főként ketonok képződtek (telített alkoholok csak kis mennyiségben fordultak elő) [112]. Nagyobb konverziót mértek a pta-t is tartalmazó  $[(\eta^6-C_{10}H_{14})RuCl(bmim)(pta)]Cl$ 

katalizátorral, de a karbén nélküli, csak pta-t tartalmazó félszendvics Ru-komplex aktivitását nem tanulmányozták [113]. *Célul tűztük ki az allilalkoholok*  $[(\eta^6 - C_{10}H_{14})RuCl_2(pta)]$  által katalizált izomerizációjának vizsgálatát. Katalizátorként használtuk a  $[RuCl_2(dmso)_4]$  és foszfaurotropinok (pta és annak N-metil és N-benzil származékai) reakcióiban képződő komplexeket, a  $[RuCl_2(pta)_4]$ -t, a  $[{RuCl(\mu-Cl)(mtppms-Na)_2}_2]$ -t is. Spanyol partnereinkkel együttműködve kiterjesztettük a kutatásainkat a  $[(\eta^5 - C_5H_5)RuP_2X]$  (P= mtppms-Na, X=Cl, CO vagy P= (pta-Me)OSO\_2CF\_3, X=Cl, H<sub>2</sub>O) komplexek által katalizált reakciókra is.

Az irodalomban arról is beszámoltak, hogy a THF-ban oldott allilalkoholok szelektíven ketonokká alakíthatók a  $[(\eta^6-arén)RuCl_2{PCH_2OH}_3]$ -t és Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-t tartalmazó vizes oldatok jelenlétében T= 75°C-on [114]. Ha a Ru-komplexben a PCH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>-t N-metilezett pta-ra [115] vagy pta 4-metoxi-benzilbromiddal képzett származékára, a (pta-{MeO-Bn})Br-ra cserélték, akkor lényegesen kisebb konverziót kaptak. A  $[(\eta^6-C_{10}H_{14})RuCl_2(pta-{MeO-Bn})]$ Br alkalmazásával az volt a céljuk, hogy összehasonlítsák a katalitikus aktivitását egy olyan félszendvics Ru-komplexével, amit -O-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>Cl végcsoportú dendrimeren alakítottak ki [84]. Magának a  $[(\eta^6 - C_{10}H_{14})RuCl_2(pta)]$  komplexnek az allilalkoholok lúgos közegű átalakításában mutatott katalitikus aktivitásáról azonban nem voltak adatok, és a karbonátion e reakcióban betöltött szerepe is érdekelt bennünket. A komplex szilárd fázishoz rögzítése, és ugyanebben a reakcióban való alkalmazása is céljaink között szerepelt. A dőlt betűkkel jelzett konkrét célkitűzések mellett mindig szem előtt tartottam, hogy a vizes közeg specifikus hatásaira is ráirányítsam a figyelmet.

# 3. Kísérleti rész

# 3.1. Felhasznált anyagok, vegyszerek

A komplexek előállításakor és a katalitikus alkalmazásaik során –kevés kivétellel– Schlenktechnikát alkalmaztunk. Védőgázként a Linde cég által szállított argont vagy nitrogént használtunk, és ugyanettől a cégtől vettük a hidrogént is (a gázokat tisztítás nélkül alkalmaztuk). A reaktánsok jelentős része a Sigma Aldrich, az oldószerek és az általános finomvegyszerek pedig a VWR, a Molar és a Reanal Finomvegyszergyár termékei voltak. A hidratált RuCl<sub>3</sub>-t, RhCl<sub>3</sub>-t K<sub>2</sub>[RuCl<sub>5</sub>(NO)]-t és a PdCl<sub>2</sub>-t a Johnson-Matthey, valamint a Pressure Chemical Co., az NMR mérésekhez használt, deuterált oldószereket pedig a Cambridge Isotope Laboratories szolgáltatta. A vízoldható foszfinokat (*m*tppms-Na [116], *m*tppts-Na<sub>3</sub> [117], pta [5], (pta-Me)(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>) [90], (pta-Me)I [5], (pta-Bn)Cl [77(a)], (pta-Bu)Br [88]) és a kiindulási anyagként használt komplexeket ([RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] [118], [{( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)RuCl<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] [27(a)], [{( $\eta^6$ -C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>)RuCl<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] [27(b)], *cisz*-[RuCl<sub>2</sub>(dmso)<sub>4</sub>] [23], [RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] [118], [RuHCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] [119], [RuH(CO)(MeCN)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> [120], [RhCl(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>] [116]) irodalmi receptek alapján állítottuk elő. Együttműködő partnereink bocsájtották rendelkezésünkre a [RuClCp(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>]-t [121] [{RuCl( $\eta$ -Cl)(C=C=CPh<sub>2</sub>)(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>]-t [122] és az aminosavakat (aa) tartalmazó [{ $\eta^6$ -C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>)Ru(aa}<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, valamint [{ $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)M(aa)}<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (M=Rh, Ir) királis komplexeket [58].

## 3.2. Az új ligandumok és származékaik előállítása

Az új, N-alkilezett pta-származékokat a pta és ekvimoláris mennyiségű alkilezőszer (1-Brhexán, 1,4-dibóm-bután, 1,4-bisz(klorometil)-benzol) acetonos oldatának forralásával állítottuk elő. A (pta-R)(*m*tppms) ionpárok csapadékként váltak ki a (pta-R)X-t (X=Br, R= CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> n=3,5; BrCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>; X=Cl, R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>) és a *m*tppms Na-sót azonos anyagmennyiségben tartalmazó vizes oldatokból. E vegyületek jellemzése és előállításának részletei a K19 közleményben találhatók.

A P-alkilezett pta-származékok az olefindikarbonsavak (malein-, fumár-, citrakon-, mezakon-, glutakon- és itakonsav) és a pta ekvimoláris mennyiségeinek vizes közegű reakcióiban képződtek. A metanolban oldott termékekből egykristályt is nyertünk. Krisztallográfiai adatok valamint a vegyületek egyéb jellemzői a K23 közleményben találhatók.

## 3.3. A komplexek előállítása és heterogenizálása

A [{RuCl(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>] előállításakor a *m*tppms Na-sóját hidratált RuCl<sub>3</sub>-dal [3] vagy [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] komplexszel [116] reagáltattuk. A komplexet szol-gél módszerrel heterogenizáltuk: a tetraalkoxi-szilán, Si(OR)<sub>4</sub> (R=Me, Et) részleges hidrolízisét a Ru-*m*tppms víz-ROH eleggyel képzett oldatában hajtottuk végre. Részletek a K5 közleményben.

A  $[RuHCl(CO)(mtppms-Na)_3]$ -t, illetve a  $[RuH(H_2O)(CO)(mtppms-Na)_3]BF_4$ -t a vízoldható foszfin és a  $[RuHCl(CO)(PPh_3)_3]$ , illetve a  $[RuH(CO)(MeCN)_2(PPh_3)_2]BF_4$  közötti ligandumcsere reakciókban állítottuk elő a K14 közlemény szerint.

 $[RuCl_3NO(P)_2]$  komplexeket a megfelelő foszfin (P= *m*tppms-Na, *m*tppts-Na<sub>3</sub>) és kereskedelmi forgalomban kapható K<sub>2</sub>[RuCl<sub>5</sub>NO] EtOH-H<sub>2</sub>O elegyben való forralásával állítottuk elő a K12 közleményben leírt módon. dc\_1659\_19

-26-

A *cisz*-[RuCl<sub>2</sub>(dmso)<sub>4</sub>] kloroformos vagy vizes oldatához 2 ekvivalens pta-t adva állítottuk elő a *cisz-cisz-transz*-[RuCl<sub>2</sub>(dmso)<sub>2</sub>(pta)<sub>2</sub>]-t. A vizes közegű reakciókban a pta-t P= Me)CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, (pta-Bn)Cl ligandumokra cserélve vízoldható *cisz-cisz-transz*-[RuCl<sub>2</sub>(dmso)<sub>2</sub>(P)<sub>2</sub>] komplexeket képeztünk (részletek a K18 közleményben).

A félszendvics Ru(II)-foszfin komplexekhez az általunk előállított [ $\{(\eta^6-arén)RuCl_2\}_2$ ] (arén= C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>) metanolos vagy vizes oldatát használtuk, melyet a kívánt célnak megfelelő arányban adagolt foszfinnal forraltunk a K13, K19 és K24 közleményben írtak szerint.

A Ni-, Pd-, Rh- és Ru-komplexek előállításánál leggyakrabban úgy jártunk el, hogy az adott fémion kloridionnal képzett sóját a 96%-os etanolban oldott pta-val együtt forraltuk. NiCl<sub>2</sub>-t vagy PdCl<sub>2</sub>-t két ekvivalens pta-val reagáltatva [MCl<sub>2</sub>(pta)<sub>2</sub>]-t, [pta]/[Pd<sup>2+</sup>]=5 arány esetén pedig [PdCl(pta)<sub>3</sub>]Cl-t különítettünk el. A [M(pta)<sub>4</sub>] komplexeket –a [M(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] képzésére alkalmazott módszerek adaptálásával állítottuk elő (M=Ni, Pd). Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-t, pta-t és NaNO<sub>2</sub>-t egyaránt tartalmazó etanolos oldat forralásával nyertük a [Ni(pta)<sub>3</sub>(NO)]NO<sub>3</sub>-t [K6].

A hidratált RhCl<sub>3</sub>, illetve RuCl<sub>3</sub> etanolos oldatát hat ekvivalens pta-val forralva [RhCl(pta)<sub>3</sub>]-t, illetve [RuCl<sub>2</sub>(pta)<sub>4</sub>]-t állítottunk elő [K1]. Az utóbbit [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] és pta közötti ligandumcserével is előállítottuk n<sub>pta</sub>:n<sub>Ru</sub>=4 arány mellett, ugyanakkor n<sub>pta</sub>:n<sub>Ru</sub>=3 arányt alkalmazva *mer-transz*-[RuCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(pta)<sub>3</sub>]-hoz jutottunk [K4 és K25]. A *mer-transz*-[RuCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(pta)<sub>3</sub>]-ból fotokémiai vagy termikus úton képeztük a [{Ru(pta)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>3</sub>]Cl<sup>3</sup>H<sub>2</sub>O-t [K25].

# 3.4. Az új ligandumok és komplexeik összetételének, szerkezetének meghatározására szolgáló módszerek

A ligandumok és komplexeik elemanalíziséhez Elementar Vario Micro (CHNS) készüléket használtunk. Jelentős részüket egykristályként is elkülönítettük. A röntgendiffrakciós mérések legtöbbjét Dr. Bényei Attila végezte Enraf Nonius MACH3 négykörös egykristály diffraktométerrel. A *cisz*-[RuCl<sub>2</sub>(pta)<sub>4</sub>], a *cisz*-[RuCl<sub>2</sub>(pta)<sub>4</sub>]<sup>2</sup>HCl és a [RhCl(pta)<sub>2</sub>]<sup>2</sup>HCl szerkezeteit a Texas A&M (USA), a [RuCl<sub>3</sub>(pta-H)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> és a [(pta)<sub>3</sub>Ru(µ-Cl)<sub>3</sub>Ru(pta)<sub>3</sub>] szerkezeteit pedig az Almeriai Egyetem (Spanyolország) krisztallográfusai határozták meg Nicolet R és Bruker APEX CCD diffraktométerekkel. Az infravörös spektroszkópiás méréseket univerzális ATR mintakezelő modullal ellátott Perkin Elmer Instruments Spectrum One FT-IR spektrométeren végeztük.

A ligandumok és komplexeik oldatbeli szerkezetét multinukleáris (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P, esetenként <sup>19</sup>F) NMR mérésekkel határoztuk meg BRUKER DRX 360 és BRUKER AVANCE DRX 300 készülékeket használva. Az 1-7 bar H<sub>2</sub> nyomásokon keletkező Ruhidrideket "Wilmad Quick Pressure", míg a 7-100 bar nyomásokon képződőket titán töltőfejjel ellátott zafír NMR-csövekben vizsgáltuk (az utóbbi mérések nagy része Lausanneban, az EPFL laboratóriumában készült). Az UV-VIS spektrumokat Jasco V-650 spektrofotométerrel vettük fel. A pH méréseket kombinált üvegelektróddal ellátott Radelkis OP-0808P pH-mérővel végeztük, amelyet a pH-sztatikus mérések során egy Radiometer ABU 91 automata bürettához csatlakoztattunk. Az ESI-MS mérésekhez BRUKER BioTOF II ESI-TOF és VG Autospec tömegspektrométert használtunk. A komplexek fotokémiai reakcióinak vizsgálatakor az oldatokat 150 W teljesítményű halogén lámpával világítottuk meg.

#### 3.5. A komplexek katalitikus alkalmazásai

A katalitikus reakciókhoz atmoszférikus nyomású gázok alkalmazásakor Schlenk-edényt, p=2-10 bar nyomáson nyomásálló üvegedényt használtunk. A szerves termékeket Hewlett-Packard 5890 Series II és Agilent 7890A típusú gázkromatográfokkal, poláris állófázist (Carbowax, HP Innovax stb.) és lángionizációs detektort (FID) használva vizsgáltuk. A kromatogrammokat egyes esetekben a komponensek csúcs alatti területei alapján értékeltük ki, de gyakran belső standardet (pl. naftalint) is alkalmaztunk.

A NaH<sup>13</sup>CO<sub>3</sub> hidrogénezését titán töltőfejjel ellátott zafír NMR-csövekben vizsgáltuk, és a HCOO<sup>-</sup> és HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ionok <sup>13</sup>C NMR jeleinek arányából következtettünk a reakció időbeli lefolyására.

#### 4. Eredmények és értékelésük

Az elért eredményeket három témakör köré csoportosítottam:

a) Az 1,3,5-triaza-7-foszfaadamantán és a szulfonált trifenilfoszfinok új származékai

b) Az 1,3,5-triaza-7-foszfaadamantán néhány Ru-, Rh-, Pd- és Ni-komplexének előállítása; új, monoszulfonált trifenilfoszfint tartalmazó Ru-komplexek képzése; e komplexek reakciói vízzel, H<sub>2</sub>-nel, illetve más H-forrással.

c) A komplexek katalitikus tulajdonságai; új katalitikus reakciók vizes közegben.

Az egyes fejezetek címe után feltüntettem azon közleményeim sorszámát, amelyben az adott területen végzett kutatások részletei olvashatók.

#### 4.1. Az 1,3,5-triaza-7-foszfaadamantán és a szulfonált trifenilfoszfinok származékai

*Az 1,3,5-triaza-7-foszfaadamantán* (pta) önmagában is vízoldékony, de e tulajdonság növelése vagy a foszfin szilárd fázishoz való rögzítése érdekében *N-alkilezett származékait is előállítottuk*. Az aldehidek és olefinek katalitikus redukcióiban a foszfinok gyakran nemcsak fémionhoz koordinált módon, de szabad formában is jelen vannak: részben mert a katalizátorként alkalmazott foszfinkomplexek disszociálnak, részben pedig mert különböző megfontolásokból a foszfint feleslegben kell alkalmazni. Ezért *szükségesnek véltük, hogy tanulmányozzuk a foszfinok és az említett szubsztrátumok kölcsönhatásait fémkomplexek távollétében is.* 

## 4.1.1. Az 1,3,5-triaza-7-foszfaadamantán N-szubsztituált módosulatai

# 4.1.1.1. Az 1,3,5-triaza-7-foszfaadamantán N-alkilezése és rögzítése szilárd fázishoz (a K19 közlemény egy része és néhány nem közölt eredmény)

Az irodalomban általánosan elfogadott, hogy a pta három N-atomja közül csak az egyik protonálható [78], és az urotropin 47%-os HBr oldatából is csak [( $CH_2$ )<sub>6</sub>N<sub>4</sub>H]Br kristályt különítettek el [123]. Tömény, 58 %-os HBr-oldatot használtunk a pta oldásához, és abból olyan színtelen kristályokat nyertünk ki, melyhez mind az elemanalízis, mind az egykristály röntgendiffrakciós adatok alapján (pta-H<sub>3</sub>)Br<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O összetételt rendeltünk (*16. séma*).



16. séma A pta átalakulása cc. HBr oldatban.

A többszörösen protonált pta csak szilárd fázisban azonosítható, mert vizes oldatának ESI-MS, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C és <sup>31</sup>P NMR spektrumai nem különböznek a (pta-H)<sup>+</sup> spektrumaitól (a ptaanalógnak, az 1,4,7-triaza-9-foszfatriciklo-tridekánnak a háromszorosan protonált származéka oldatban is kimutatható [73]).

Az oldatot, melyből a (pta-H<sub>3</sub>)Br<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O-t elkülönítettük, levegőn tároltuk. Néhány nap múlva újabb kristály jelent meg, melyet a röntgendiffrakciós módszerrel meghatározott szerkezet alapján { $O=P(CH_2NH_3)_3$ }Br<sub>3</sub>-ként azonosítottunk (*16. séma*). A (pta-H<sub>3</sub>)<sup>3+</sup> kvaterner N-atomjai között elhelyezkedő C-atomokra irányulhat a víz nukleofil addíciója, ami CH<sub>2</sub>O molekulák kilépése mellett { $P(CH_2NH_3)_3$ }<sup>3+</sup>-t, illetve annak oxidját eredményezi. Hasonlóképpen { $O=P(CH_2NH_3)_3$ }Br<sub>3</sub>-t nyertek ki a pta-oxid 16%-os HBr-oldatából, melyet sósavból átkristályosítva kapták a { $O=P(CH_2NH_3)_3$ }Cl<sub>3</sub>-t [79 (b)].

A pta egyik nitrogénje nemcsak savakkal, de MeI-dal [5], illetve  $CH_3(CH_2)_nX$  (n=0-3 X=Br vagy I) alkilezőszerekkel [86-88] is kvaternerizálható. E sort folytatva 1-bróm-hexánnal (pta-Hex)Br-t, illetve 1,4-dibrómbutánnal (pta-{4Br-Bu})Br-t állítottunk elő (*17. séma/i*). Vizes oldataik <sup>31</sup>P NMR-spektrumaiban a pta  $\delta$ = -90,1 ppm (s) jele helyett R=Hex esetén  $\delta$ = -83,1 ppm (s), míg R=4Br-Bu esetén  $\delta$ = -83,7 ppm (s) látható. Jellemeztük a termékeket <sup>1</sup>H és <sup>13</sup>C NMR-spektrumaikkal, ESI-MS, valamint elemanalízis adataikkal is [K19]. Meglepetés volt, hogy (pta-{4Br-Bu})Br oldatából két, egymással enantiomorf viszonyban álló kristály is elkülöníthető, amelyek racém konglomerátumot alkotnak (bár a pta-t korábban reagáltatták 1,4-dijodo-butánnal, de ilyen jelenségről nem tettek említést [86]).



17. séma N-alkilezett pta származékok

A benzil-kloriddal N-alkilezett pta már ismert volt [77 (a)], de elsőként különítettük el röntgenkrisztallográfiai vizsgálatra alkalmas kristályait. A metanolos oldatból kinyert (pta-Bn)Cl·CH<sub>3</sub>OH molekulaszerkezete nagyfokú hasonlóságot az ugyanabban az évben közölt (pta-Bn)Br·CH<sub>3</sub>OH szerkezetével [124]. Ugyanakkor a vízből kristályosított (pta-Bn)Cl·H<sub>2</sub>O eltér ezektől, mert monoklin ( $P2_1/n$ , No. 14) helyett triklin (P-1, No. 2) pontcsoportba tartozik. Az oldószerek különbözősége a pta szerkezetét alig, de a benzil-csoport orientációját

jelentősebben befolyásolja. A (pta-R)<sup>+</sup> (R=benzil, butil, 4Br-butil, hexil) ionokat nemcsak halogenid-, de *m*tppms<sup>-</sup> anionnal képzett sóiként is kinyertük (*17. séma/ii*). Az utóbbiakat a 4.1.1.2. fejezetben mutatom majd be.

A Merrifield-gyanta (klórmetilezett sztirol-divinilbenzol kopolimer: MF-ként rövidítem) is C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>Cl-csoportokat tartalmaz, ezért a kloroformban duzzasztott gyantát a pta kloroformos oldatával forraltuk több órán keresztül (*17. séma/iii*). Az elkülönített szilárd anyag IR-spektrumát összehasonlítottuk a Merrifield-gyantáéval, és a (pta-Bn)Cl IRspektrumának csúcsaival egyező új jeleket észleltünk (*1. ábra*). Az elemanalízisből adódó Ntartalom alapján 1g gyanta közel 1 mmol (0,93 mmol) pta-val létesít kovalens kötést.



1. ábra A (pta-Bn)<sup>+</sup> és a Merrifield gyantán rögzített pta, (pta-MF)<sup>+</sup> IR-spektrumai

Csak egyetlen irodalmi példát ismerek, ahol a pta-t kovalens kötéssel rögzítették a szilárd hordozóhoz. A több lépéses reakció egyikében a pta-t (3-jódpropil)trimetoxi-szilánnal N-alkilezték, majd ezt szilicium-oxiddal borított Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanorészecskékkel reagáltatták [115].

Az 1,4-dibrómbutánt az ekvivalensnél jóval nagyobb mennyiségű pta-val reagáltatva sem kaptunk a (pta-{4Br-Bu})Br-tól eltérő terméket, de az 1,4-*bisz*-(klórmetil)-benzol –ahogyan azt a *17. séma/iv* folyamata mutatja– két pta-val is reagál ( ${}^{31}P{}^{1}H$ } NMR:  $\delta$ = -82,0 ppm, s) [125]. Később kimutatták, hogy az 1,2-, 1,3-, valamint 1,4-*bisz*-(bromometil)-benzolokkal [85], valamint a 2,6-*bisz*(bromometil)-piridinnel [126] is két, a *trisz*(klorometil)-benzollal pedig 3 pta-t tartalmazó kationok keletkeznek [127].

Mindezek alátámasztják azt a felismerésünket, hogy az aromás vegyületek klórmetilcsoportja és a pta közötti reakció eredményeként viszonylag egyszerűen jutunk szilárd fázishoz rögzített foszfinhoz (ld. pta-MF), illetve több P-donoratomot tartalmazó, kelát vagy hídligandumként (ld. *4.2.3. fejezet*) felhasználható vegyülethez.

# 4.1.1.2. Szerves kationok szulfonált trifenifoszfinokkal képzett sói (K11 és K19 közlemények alapján)

Az előző fejezet végén két pta-t kovalens kötésekkel kapcsoltunk össze annak érdekében, hogy elősegítsük azok egyidejű koordinációját. Két különböző foszfint tartalmazó komplex egylépéses előállítása azonban ennél bonyolultabb feladat. Azt feltételeztük, hogy az ellentétes töltésű foszfinok között fellépő elektrosztatikus kölcsönhatás elősegítheti ezt a folyamatot. A szulfonált trifenilfoszfinok negatív töltésűek, a pta pedig N-alkilezéssel könnyen pozitív töltésűvé alakítható, így ezek sóképzésével próbálkoztunk.

A *m*tppms és a *m*tppts Na-sóinak vizes oldatait a Na-ionokkal ekvimoláris mennyiségű (pta-R)X-t tartalmazó oldatokkal elegyítettük. Csak a *m*tppms-t tartalmazókban jelent meg csapadék, és kizárólag akkor, ha az N-alkilezett pta oldalláncában R=butil-, hexil-, 4-brómbutil- illetve benzil-csoport volt. A kiszűrt anyagok metanolos (vagy kloroformos) oldatainak <sup>31</sup>P-NMR spektrumaiban a (pta-R)<sup>+</sup> és *m*tppms<sup>-</sup> azonos intenzitású, szinglet jelei láthatóak. A (pta-R)(*m*tppms) összetételű ionpárokat egykristályként is elkülönítettük: a röntgendiffrakciós módszerrel meghatározott molekulaszerkezeteik a *18. sémán* láthatók [K19].



18. séma A monoszulfonált trifenilfoszfin N-alkilezett pta-származékokkal képzett ionpárjai

A kationok szerkezeti jellemzőit összevetettük az előző fejezetben bemutatott (pta-R)X (X = halogenidion) sók adataival. A kötéstávolságokban és kötésszögekben nincs lényeges különbség, és a *m*tppms-re vonatkozó adatok is nagyon hasonlóak azokhoz, amelyeket a *m*tppms  $[(C_6H_5CH_2)N(CH_2CH_3)_3]^+$ -nal (TEBA) képzett sójával kapcsolatban leírtak [19]. Meg kell említeni, hogy velünk párhuzamosan előállítottak egy olyan ionpárt, amelyben a *m*tppms ellenionjául a 3-(difenilfoszfinil)-anilin protonált formáját választották, de egykristályként nem tudták a sót elkülöníteni [128].

Az irodalom szerint az alkil- és aril-szulfonátok jól kristályosodó sókat alkotnak guanidiniumionnal (guaH) [129]. Ezt hasznosítottuk, amikor a *m*tppms Na-sójának vizes oldatához (guaH)X-t (X= Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) adva *m*tppms-guaH egykristályt különítettünk el, melyben a SO<sub>3</sub><sup>-</sup> és  ${}^{+}C(NH_2)_3$  csoportok a *2. ábrán* látható, hexagonális egységekből álló "kétdimenziós", hálózatokat alkottak [K11]. Az idézőjel arra utal, hogy a "síkok" redőzöttek, mert a felettük és alattuk helyet foglaló trifenilfoszfin molekularészletek térigénye nagy.



2. ábra Az SO3<sup>-</sup> és a C(NH<sub>2</sub>)3<sup>+</sup> között kialakuló H-hidak, valamint *m*tppms-guaH hosszútávú elrendeződése

Terveink között volt az *l. sémán* feltüntetett, orto-helyzetben szulfonált trifenilfoszfin (*o*tppms<sup>-</sup>) molekulaszerkezetének meghatározása is, de csak az oxidjának a guanidiniumionnal képzett sóját sikerült kristályosítanunk. Ennek felhasználásával elsőként határoztunk meg olyan molekulaszerkezetet, amely *o*tppms-egységet tartalmaz [K11].

A háromszorosan szulfonált trifenilfoszfin (*m*tppts) szerkezete is csak a vele alkotott komplexei [16, 17] révén volt ismert mindaddig, ameddig vizes oldatához (guaH)NO<sub>3</sub>-t adva ki nem kristályosítottuk a *m*tppts-(guaH)<sub>3</sub>·(guaH)NO<sub>3</sub>-t és a *m*tppts-Na(guaH)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O-t. Egykristályként különítettük el a *m*tppts-oxidnak azon kristályát is, amely Na<sup>+</sup>-t és guaH-t egyaránt tartalmaz: {*m*tppts-oxid}-Na<sub>2</sub>(guaH)·0,5C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>·3H<sub>2</sub>O [K11]. Az *o*tppms<sup>-</sup> és *m*tppts<sup>3-</sup> oxidjainak apoláris részére vonatkozó röntgenkrisztallográfiai adatok nagymértékben hasonlóak a trifenilfoszfin-oxid megfelelő értékeihez. A *m*tppms-guaH, a *m*tppts-(guaH)<sub>3</sub>·(guaH)NO<sub>3</sub> és a *m*tppts-Na(guaH)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O kristályok apoláris részeivel hasonló a tapasztalat, azaz a kötésszögek és kötéstávolságok nem különböznek számottevően a PPh<sub>3</sub> megfelelő értékeitől. Az öt új szerkezetet tartalmazó K11 közleményünk megjelenése jelentősen (12-ről 17-re) megnövelte az olyan ismert molekulaszerkezetek számát, amelyben a szulfonált foszfin szerepelt. Később a háromszorosan szulfonált trisz-(2,4-xilil)foszfinnak [130], a *m*tppms szulfidjának és szelenidjének, valamint több komplexének is ilyen módszerrel határozták meg a molekulaszerkezetét [131].

A röntgenkrisztallográfiai adatokból kiszámoltuk a foszfinok kúpszögeit (Tolman-féle szögek) is, melyek a szulfonátcsoport(ok) térkitöltése miatt nagyobbak a PPh<sub>3</sub> kúpszögénél (141,5°). A *m*tppms-re 177,6°, míg a *m*tppts-re 170,0° adódott, azaz a *meta*-helyzetben történő egyszeres vagy háromszoros szulfonálás jelentősen, és gyakorlatilag azonos mértékben növeli a PPh<sub>3</sub> kúpszögét. A térkitöltés növekedésével értelmezhető pl. az, hogy a [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]-ra jellemző n<sub>P</sub>:n<sub>Ru</sub>=3 arány az analóg ([{RuCl(P)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>] (P=*m*tppms-Na, *m*tppts-Na<sub>3</sub>) komplexekben kettőre csökken.

## 4.1.2. Vízoldható foszfinok és telítetlen vegyületek addíciós reakciói

# 4.1.2.1. Aldehidek és telítetlen karbonsavak reakciói szulfonált trifenilfoszfinokkal (K2 és K3 közlemények alapján)

A kroton-, a malein- és a fumársav [RhCl(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>] által katalizált hidrogénezét *m*tppms-Na jelenlétében végezték [30], de nem vizsgálták a foszfin és a telítetlen savak kölcsönhatását. Feltételeztük, hogy e kölcsönhatás befolyásolhatja a hidrogénezést is, ezért a redukció során használt közegben, azaz 0,1 M-os sósavban oldottuk a *m*tppms Na-sóját. A növekvő mennyiségben adagolt maleinsav, vagy fumársav hatására az oldatok <sup>31</sup>P NMRspektrumaiban ugyanazt a  $\delta = 26,2$  ppm (s) jelet figyeltük meg, amelyet a *19. sémán* feltüntetett foszfabetainhoz rendeltünk.





19. séma Telítetlen 1,4-dikarbonsavak reakciói monoszulfonált trifenilfoszfinnal

Az új jel intenzitását a *m*tppms  $\delta$  = - 5,5 ppm (s) jeléhez viszonyítottuk. A maleinsav esetén az intenzitások hányadosai rendre megegyeztek a n<sub>dikarbonsav</sub>/n<sub>foszfin</sub> aránnyal, és az 1:1 arány elérésekor pedig csak az adduktum jelét észleltük. A fumársav esetén azonban ugyanennél az aránynál még 25 %-nyi szabad foszfin is volt, és az csak két ekvivalens fumársav hozzáadására tűnt el a rendszerből. Krotonsavval pedig ilyen körülmények között nem észleltünk új jelet [K2].

Ugyanezen vegyületek [RhCl(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>] által katalizált hidrogénezésekor (ld. *3. séma*) jelentős különbséget tapasztaltak a *m*tppms (P) feleslegének inhibiáló hatásában [30]. Azt a tényt, hogy a n<sub>maleinsav</sub>:n<sub>P</sub>:n<sub>[RhCl(P)3]</sub>=100:5:1 arány mellett végzett hidrogénezésnél a foszfin jelenléte nem okozott inhibíciót azzal értelmezzük, hogy a maleinsav pillanatszerűen adduktumot képez a feleslegben levő foszfinnal (az inhibíciót okozó ligandum a szubsztrátumnak csak kis hányadát vonja el). A fumársav a maleinsavnál kisebb mértékben, a krotonsav pedig 25 °C-on nem képes a szabad foszfint "ártalmatlanítani".

A maleinsavnak a *m*tppms iránti reakciókészségét mutatja az is, hogy a [RhCl(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>] 0,1 M sósavas oldatához öt ekvivalens maleinsavat adva az oldat <sup>31</sup>P NMR-spektrumában megjelenik a *19. sémán* bemutatott adduktum  $\delta$  = 26,2 ppm szinglet jele is. A jelek intenzitásai alapján a rendszerben lévő foszfinok 8,5%-a van foszfabetainként jelen, és ugyanilyen mértékben képződik (a [RhCl(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>]-nál feltehetően aktívabb hidrogénező katalizátor) a két foszfint tartalmazó Rh-komplex [K2].

Az α,β-telítetlen aldehid, a fahéjaldehid ugyancsak reagál a *m*tppms Na-sójával, azonban az eddigiek alapján várt  $\delta$ =25,6 ppm (s) mellett egy másik jel ( $\delta$ =20,6 ppm, s) is látható vizes oldatuk <sup>31</sup>P NMR spektrumában (később vizsgálták a fahéjaldehid és a P[(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH]<sub>3</sub> vizes közegű reakcióját, és hasonló jelenségről számoltak be [132]). Az új jelet a C=O csoport és a foszfin reakciójával értelmeztük, aminek a lejátszódása azért volt meglepő, mert az aldehidek és PPh<sub>3</sub> addícióját korábban csak szigorúan vízmentesített szerves oldószerekben tapasztalták [133]. Ez a típusú kölcsönhatás szerepet játszhat akár a butanal ipari előállításában is, hiszen az elágazó butanal részarányának csökkentése érdekében a propén Rh-*m*tppts által katalizált hidroformilezését nagy *m*tppts-Na<sub>3</sub> feleslegben végzik [12(c)]. Az alifás aldehideket és a *m*tppms Na-sóját ekvimoláris mennyiségben tartalmazó etanolos oldatokhoz 1 ekv. HCl-t (sósavoldatként) adva pillanatszerűen képződnek a 20. *sémán* feltüntetett adduktumok. Az oldószer eltávolítását követően kapott szilárd anyagok (higroszkóposság miatt elemanalízist nem tudtunk végezni) vizes oldatainak <sup>31</sup>P NMRspektrumaiban az alifás aldehidek lánchosszától alig függő jel ( $\delta \sim 21$  ppm, s) észlelhető.


20. séma Aldehidek reakciói monoszulfonált trifenilfoszfinnal

Hasonló következtetésre jutottunk az aromás aldehidekkel képzett foszfóniumsókkal kapcsolatban is:  $\delta$ =21,2 ppm (benzaldehid);  $\delta$ =20,1 ppm (szalicilaldehid);  $\delta$ =20,5 ppm (*3*-fenil-propanal) kémiai eltolódásoknál észleltünk egy-egy szinglet jelet. A *m*tppms benzaldehiddel képzett adduktumának metanolos oldatából egykristályt is kinyertünk. A röntgenkrisztallográfiai módszerrel meghatározott molekulaszerkezet világított rá arra, hogy az adduktum OH-csoportja az oldószerrel, azaz a metanollal éterkötést alakított ki [K3].

### 4.1.2.2. Telítetlen dikarbonsavak reakciói 1,3,5-triaza-7-foszfaadamantánnal (K23 közlemény alapján)

Az előző fejezetben leírt kísérletekben a *m*tppms-t pta-ra cserélve sem aldehidekkel, sem olefindikarbonsavakkal nem észleltünk reakciót. Növeltük a hőmérsékletet, illetve elhagytuk a HCl-t a rendszerből, de ezek a változtatások az aldehidek esetén nem vezettek eredményre.

Az olefinkarbonsavak és a pta addíciója azonban lejátszódik, ha a 0,1 M-os HCl-oldat helyett vizet használunk oldószerül. A pta-t és maleinsavat 1:1 arányban tartalmazó vizes oldat <sup>31</sup>P NMR-spektrumában a  $\delta$  = -37,5 ppm (s) kémiai eltolódású jel már az első 10 percben jól észlelhető akár 1°C-on is, a harmadik óra végén pedig csaknem kizárólagosan ez a jel látható a spektrumban. A pta-oxidtól (<5%) megtisztított, 3-karboxi-2-(1,3,5-triaza-7foszfóniatriciklo[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]dec-7-il)propanoát (**FB 1**) 74 %-os kitermeléssel nyerhető a *21. séma* szerinti körülmények között.



21. séma A pta vizes közegű reakciói malein- és fumársavval, valamint maleinsavanhidriddel

Ugyanez a termék akkor is, ha a maleinsav izomerjét, a fumársavat használjuk, de ez a reakció sokkal lassabb: szobahőmérsékleten 8 nap múlva is csak 16,4 %-nyi foszfabetain képződik 4,7 % pta-oxid mellett. Tovább csökken az átalakulás sebessége, ha ugyanezen dikarbonsavak 2-metil származékait használjuk reaktánsként. A citrakonsav és pta reakciójában 70°C-on két nap alatt mindössze 40 %-nyi, a transz-izomerből (mezakonsav) pedig kilenc hónap alatt is csak 8.5 %-nyi adduktum (a *22. sémán* **FB 2** jelzésű) képződött.



22. séma A pta vizes közegű reakciói citrakon-, illetve mezakonsavval

A citrakonsav konstitúciós izomerjei (itakon-, és glutakonsav) **FB 3**, illetve **FB 4** jelzésű foszfabetainokká alakíthatók a citrakonsavénál gyorsabb reakciókban (*23. séma*).



23. séma A pta vizes közegű reakciói itakon-, illetve glutakonsavval

Annak értelmezésére, hogy miért hat a savas közeg kedvezőtlenül a pta és dikarbonsavak addíciós reakciójára, számításokat is végeztünk. A foszfabetainok képződésének első lépéseként a pta P-atomja és a sav telítetlen kötésének egyik C-atomja közötti kölcsönhatását tekintettük. A négyféle lehetőség (1./ a sav (H<sub>2</sub>L) és pta; 2./ H<sub>2</sub>L és (pta-H)<sup>+</sup>; 3./ HL<sup>-</sup> és pta; 4./ HL<sup>-</sup> és (pta-H)<sup>+</sup>) mindegyikére kiszámoltuk a Gibbs-féle szabadenergia változásokat. A legkisebb  $\Delta G$  érték a HL<sup>-</sup> és pta kombinációhoz tartozik, savas oldatokban azonban az adduktum képződés szempontjából kedvezőtlen H<sub>2</sub>L és (pta-H)<sup>+</sup> részecskék vannak jelen.

A **FB 1-4** adduktumok levegőn és bázikus közegben is stabilisak: vizes oldatuk <sup>31</sup>P-NMR spektrumai 6 órán keresztül változatlanok még 0,1 M-os NaOH oldatban is. A 80 °C-on mutatott stabilitásuk azért méltó említésre, mert pl. az olefindikarbonsavak és PBu<sub>3</sub> adduktumai már szobahőmérsékleten dekarboxileződnek [134].

A **FB 1-4** adduktumok ESI-MS és elemanalízis adatai, valamint a röntgendiffrakciós módszerrel meghatározott molekulaszerkezetük (ld. *21-23. séma*) alapján a kvaterner Patomok ellenionjaként karboxilátcsoport szolgál. A négy vegyület hosszútávú elrendeződése hasonló, ezért csak a maleinsavból képzett foszfabetainra vonatkozót mutatom be a *3. ábrán*.



3. ábra A pta és a maleinsav adduktumának (FB 1) hosszú távú elrendezése

A **FB** 1-4 szerkezetek sokkal rendezettebbek a 7-(2-karboxietil)-1,3,5-triaza-7foszfatriciklo[ $3.3.1.1^{3,7}$ ]dekán (ld. *12. séma/i*) kristályszerkezeténél [76], mert a szomszédos foszfabetainok COO<sup>-</sup> és COOH-csoportjai között kialakuló H-hidak láncszerű elrendezést biztosítanak, és közöttük apoláris réteg alakul ki a pta-egységekből.

A karboxilát csoportokhoz nemcsak  $H^+$ , de fémionok is csatlakozhatnak. Tekintve, hogy a pta N-atomjai szívesen koordinálnak Ag-ionokat [95, 97, 98], ezért a foszfabetainok vizes oldatait különböző AgX (X=NO<sub>3</sub>, BF<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>) vegyületekkel reagáltattuk (4. *ábra*).



*4. ábra* Ag-triflát és 4-karboxi-2-(1,3,5-triaza-7-foszfa-triciklo[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]dec-7-il)butanoát (**FB 4**) által alkotott koordinációs polimer

Sajnos, csak az AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> és a glutakonsavból származó foszfóniumsó (**FB 4**) oldatából tudtunk egykristályt elkülöníteni. A színtelen, fényre nem érzékeny koordinációs polimer molekulaszerkezete szerint az Ag(I)-ionok kétféle környezetben fordulnak elő. Az Ag1-ionok mindegyike két különböző foszfabetain egy-egy N-atomjához és egy harmadiknak a karboxilátcsoportjához kapcsolódik úgy, hogy az ezüstion körüli geometria torzult tetraéderes. Az utóbbi foszfabetain másik karboxilátcsoportjának mindkét O-atomjához koordinálódik egy-egy Ag2 jelzésű fémion, melyeknek távolsága 2,857 Å, ami a fémezüstre jellemző Ag-Ag távolságnak (2,889 Å [135]) felel meg.

A vízoldható Ag-polimer a kezdeti vizsgálataink szerint antimikrobiális hatást mutat.

#### 4.2. Új, vízoldható átmenetifém komplexek előállítása és reakcióik H<sub>2</sub>-nel

A szulfonált foszfinokat tartalmazó Ru(II)-, és Rh(I)-*m*tppms komplexeket igen gyakran redukciós folyamatokban alkalmazzák katalizátorként, ezért *szükségessé vált az alkalmazott H-donorokkal (H*<sub>2</sub>, *HCOONa) kialakuló hidrido-komplexek azonosítása. A pta és ugyanezen fémionok (valamint Ni(II)- és Pd(II)-ionok) közötti kölcsönhatások pedig egyáltalán nem voltak ismertek, következésképpen a katalitikus aktivitásukkal kapcsolatos adatok is hiányoztak. Tekintve, hogy a katalitikus kísérletek vízben vagy vizes-szerves kétfázisú rendszerekben folytak, szükségszerű volt a katalizátorok és a víz kölcsönhatásának a vizsgálata is.* 

#### 4.2.1. Szulfonált trifenilfoszfint tartalmazó Ru(II)-komplexek

4.2.1.1. [{ $RuCl(mtppms-Na)_2$ }\_2( $\mu$ - $Cl)_2$ ] előállítása, rögzítése szilárd fázishoz és reakciói  $H_2$ nel, valamint Na-formiáttal

(K5, K7, K8 és K25 közlemények alapján)

A [{RuCl(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>]-t hosszabb ideig szinte kizárólag a hidratált RuCl<sub>3</sub> és *m*tppms-Na reakciójával állították elő [3], de esetenként NaCl és/vagy a foszfin oxidja is jelen volt a termékben. Alternatív előállítási módként felmerült a [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] és a *m*tppms-Na közötti ligandumcsere is [35]. Ennek kivitelezéséhez több oldószer kipróbálása után a tetrahidrofurán (THF) mellett döntöttünk, mert ebben a közegben a kiindulási anyagok mindegyike és a képződő PPh<sub>3</sub> is jól, a céltermék viszont alig oldódik szobahőmérsékleten. A

kiindulási anyagokat (a *4.2.1.1. egyenletnek* megfelelő mólarányban) tartalmazó, egy órán keresztül forralt tetrahidrofurános oldat lehűtésekor gyakorlatilag szennyezéstől mentesen, 92%-os kitermeléssel vált ki a [{RuCl(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub>] [116].

$$[RuCl_2(PPh_3)_3] + 4 mtppms-Na \rightarrow [{Ru(mtppms-Na)_2}_2(\mu-Cl)_2] + 6 PPh_3$$
 (4.2.1.1.)

A [{RuCl(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>]-t szol-gél módszerrel [46] heterogenizáltuk: a tetraalkoxiszilán, a Si(OR)<sub>4</sub> (R=Me, Et) részleges hidrolízisét a [{RuCl(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>] vizesalkoholos oldatának jelenlétében hajtottuk végre. A gélesedés 25 °C-on történt, és ugyanezen a hőmérsékleten, de csökkentett nyomáson kaptuk a xerogélt. Ugyanilyen reakciókat végeztünk a [RhCl(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>] és a [IrCl(CO)(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>] komplexekkel is. A [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]-t, a [RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]-t, és a [IrCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]-t is elsőként heterogenizáltuk szol-gél módszerrel: a komplexek THF-víz elegyben készült oldatát reagáltattuk a tetraalkoxiszilánnal [K5].

A [{RuCl(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>] savas oldatát atmoszférikus nyomású H<sub>2</sub>-nel reagáltatva meggypiros, míg ugyanezt bázikus közegben végrehajtva sárga komplex képződik. E jelenség megértéséhez tanulmányoztuk a [{RuCl(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>] különböző pH-jú vizes oldatait (a Ru-ionhoz képest háromszoros mennyiségű *m*tppms-Na jelenlétében) atmoszférikus nyomású H<sub>2</sub> jelen- és távollétében <sup>1</sup>H és <sup>31</sup>P NMR spektroszkópia, valamint pH-potenciometria segítségével [K7, K8]. Az utóbbi módszert egyrészt azért alkalmazhattuk, mert már a komplex oldása pH-változást okoz, másrészt a H<sub>2</sub> heterolitikus hasításakor H<sup>+</sup> kerül az oldatba.

Az un. pH-sztatikus titrálások során a pH-mérővel összekötött, számítógép által vezérelt automata büretta az oldatba került protonok mennyiségével egyenértékű lúgot juttat a reakciótérbe a pH állandósítása érdekében. A titrálási adatokból az 1 mol Ru(II)-ionra vonatkozó protonképződés mértékét számoltuk ki. Az 5. *ábra* baloldali grafikonja szerint a  $[{RuCl(mtppms-Na)_2}_2(\mu-Cl)_2]$  pH=6-os oldatának "elkészítéséhez" 0,55 mol H<sup>+</sup>-nal egyenértékű bázist kell adagolni a rendszerbe. A protontermelés megszűnését követően a gázteret H<sub>2</sub>-re cseréltük, és ekkor újból bázisra volt szükség a pH-állandósításához: a két folyamat együttesen 1 mol proton/[Ru] felszabadulását jelenti.

Hasonló méréseket más kémhatású oldatokban is végeztünk, és azok eredményeit az 5. ábra jobboldali grafikonján foglaltam össze. A pH=3,3-7,0 tartományról megállapítható, hogy minél nagyobb pH-jú oldatban oldottuk fel a Ru-komplexet, annál inkább növekedett az oldatba ment protonok mennyisége. Ugyanakkor a Ru(II)-komplex és a H<sub>2</sub> reakciója során felszabaduló protonok száma csökkent: pl. pH=7 oldatban már nem képződik további H<sup>+</sup> akkor, amikor az Ar gázt H<sub>2</sub>-re cseréljük. A semlegesnél nagyobb pH-jú oldatokban azonban már ismét észlelhető a H<sub>2</sub> heterolitikus bomlásából adódó savasodás: pH~10 oldatokban már  $[H^+]/[Ru]=2$  arány mérhető.



5. ábra A [{RuCl(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub>] vízben való oldásakor, valamint a H<sub>2</sub>-nel való reakciójában képződő protonok mennyisége a) pH=6 oldatban; b) különböző pH-jú oldatokban Ar-atmoszférában (♦); a gázt H<sub>2</sub>-re cserélve (o); a két folyamatban összesen (▲)

Az Ar atmoszférában meghatározott  $[H^+]/[Ru]$  arányok elemzéséből arra jutottunk, hogy nagyobb pH-jú oldatokban [RuCl(OH)(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>] is kialakul (*24. séma*). Ez a komplex is aktiválja a H<sub>2</sub>-t, és a [HRuCl(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>] komplexszel párhuzamosan képződő H<sup>+</sup> a koordinációs szférából kiszorult hidroxiddal egyesül.



<sup>1</sup>H-NMR  $\delta$ =-10,4 ppm (q)

24. séma Ru-hidridek képződését kísérő, protont termelő folyamatok

A [HRuCl(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>] és a [{HRu(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>] H<sub>2</sub>-nel való további reakciója ugyancsak protont termel (*24. séma*). Kezdetben a folyamat termékeként a [H<sub>2</sub>Ru(*m*tppms-Na)<sub>4</sub>]-t tekintettük [K7], mert <sup>1</sup>H-NMR-spektrumának a  $\delta$ =-10,3 ppm kémiai eltolódású jele hasonló volt a [H<sub>2</sub>Ru(*m*tppts-Na<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]  $\delta$ =-10,5 ppm-nél észlelhető jeléhez [48, 49]. Később a [{RuCl(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>] pH=10 vizes oldatát csak annyi foszfin jelenlétében hidrogéneztük, hogy a [*m*tppms-Na]/[Ru]=3 arány érvényesüljön: ekkor a *m*tppms-Na jelét nem, csak a Ru-hidridét láttuk az NMR spektrumokban. Növelve a [*m*tppms-Na]/[Ru] arányt, a Ru-hidrid jele nem változott, de megjelent a szabad foszfiné is, azaz nagyobb foszfin felesleg mellett is csak három *m*tppms koordinálódik. Az <sup>1</sup>H-NMR-jelek alapján (triplett dublettje, amit pszeudo kvartettként tekinthetünk) a terméket *cisz*, *fac*-[H<sub>2</sub>Ru(H<sub>2</sub>O)(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>]-ként azonosítottuk [136]. A Ru-hidridek legfontosabb NMR-adatait a *4.2.1.1. táblázatban* foglaltam össze.

**4.2.1.1.***táblázat* A [{RuCl(P)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>] vizes oldatában atmoszférikus nyomású H<sub>2</sub>, illetve HCOONa hatására képződő Ru-hidridek <sup>1</sup>H- és <sup>31</sup>P NMR-adatai (P= *m*tppms-Na, *T*=300K, \*NaI oldatban)

Komplex	X	$\delta_{\rm H}$ (ppm) (hidrid régió)	$\delta_{ m P}$ (ppm)	J <sub>PH</sub> (Hz)	J <sub>PP</sub> (Hz)
	Cl	-17,94(q)	60,2(br)	24	
[HRuX(P) <sub>3</sub> ]	I⁻*	-15,0(q)	59,5(br)	25	
	OH	-19,7(t)	58,5(d)	24	
	C1 <sup>-</sup>	-8,71(t)	52,3(d)	38	38
[{RuHX(P) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> ]	Cl <sup>-</sup> -8,73(t)		52,7(d)	38	38
	Cl <sup>-</sup> -8, OH <sup>-</sup> -8, 10	-8,66(t)	51,1(d)	38	38
		-8,68(t)	51,8(d)	38	38
aige free []] Dy(]] ()(D)	-	-10,4(td)	42,0(br)	39	
$Cisz, jac-[\Pi_2 Ku(\Pi_2 O)(P)_3]$			58,0(br)	34	
	11000-	10.2(+d)	44,0(br)	23	25
transz-[H <sub>2</sub> Ru(X)(P) <sub>3</sub> ]	псоо	-19,2(lu)	79,2(t)	23	23
	ПО	-17,7(td)	44,0(br)	25	27
H <sub>2</sub> O			77,1(t)	27	

A *cisz,fac*-[H<sub>2</sub>Ru(H<sub>2</sub>O)(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>] képződése egynél több proton felszabadulásával jár, azaz csak bázikusabb oldatokban észlelhető (ld. *5. ábra* jobboldali grafikon). A különböző pH-kon kialakuló mono- és dihidrido komplexek arányát az egyes hidrido-komplexek eltérő <sup>1</sup>H-NMR (ld. *24. séma*) és <sup>31</sup>P-NMR jelei alapján meg tudtuk állapítani. A KCl jelenlétében végzett mérések eredményeit a *6. ábra* baloldali, míg a NaI jelenlétében kapottakat a jobboldali eloszlások mutatják. Savas tartományban Cl<sup>-</sup> jelenlétében a meggyvörös

 $[HRuCl(mtppms-Na)_3]$  az uralkodó (mellette < 10 %-nyi  $[{HRu(mtppms-Na)_2}_2(\mu-Cl)_2]$  is kimutatható), a NaI-t tartalmazó oldatokban azonban az ibolyaszínű  $[HRuI(mtppms-Na)_3]$  az egyetlen részecske. Bázikusabb közegben NaI jelen- és távollétében egyaránt *cisz,fac*- $[H_2Ru(H_2O)(mtppms-Na)_3]$  azonosítható.



6. ábra A [{RuCl(mtppms-Na)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub>] különböző pH-jú vizes oldataiban képződő Ru-hidridek eloszlási görbéi a) 0,2 M KCl; b) 0,2 M NaI jelenlétében ([Ru]=2,4·10<sup>-2</sup> M, [mtppms-Na]/[Ru]=3, T=50°C, p(H<sub>2</sub>)=1 bar); <sup>31</sup>P NMR mérések alapján: [HRuX(mtppms-Na)<sub>3</sub>] (X=Cl vagy I) (●), [{HRu(mtppms-Na)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub>] (▲), cisz,fac-[H<sub>2</sub>Ru(H<sub>2</sub>O)(mtppms-Na)<sub>3</sub>] (■); <sup>1</sup>H NMR mérések alapján: [RuHCl(mtppms-Na)<sub>3</sub>] (○), [{HRu(mtppms-Na)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub>] (△), cisz,fac-[H<sub>2</sub>Ru(H<sub>2</sub>O)(mtppms-Na)<sub>3</sub>] (□)

A 4.2.1.1. táblázatban és a 25. sémán szerepel a transz-[H<sub>2</sub>Ru(H<sub>2</sub>O)(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>], valamint a transz-[H<sub>2</sub>Ru(HCOO)(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> is, amelyeket a [{RuCl(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>] és Naformiát izopropanol-víz folyadékelegyben kivitelezett reakciójában mutattunk ki [K26]. Az azonosításhoz <sup>1</sup>H-, <sup>31</sup>P-, <sup>13</sup>C-NMR (1D), valamint <sup>31</sup>P-<sup>31</sup>P COSY (2D) spektrumokat (jelszelektív, <sup>31</sup>P-lecsatolt <sup>1</sup>H-NMR spektrumokat is) vettünk fel.



25. séma A [{RuCl(mtppms-Na)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub>] vizes oldatában atmoszférikus nyomású H<sub>2</sub>, illetve HCOONa hatására képződő Ru-hidridek

A 25. séma alapján megállapítható, hogy a [ $\{RuCl(mtppms-Na)_2\}_2(\mu-Cl)_2$ ] vizes oldatában kialakuló Ru-hidridek összetétele, geometriája nemcsak az alkalmazott H-donortól függ, de hatást gyakorol az oldatok pH-ja és a jelenlevő anionok minősége is.

# 4.2.1.2. [RuHCl(CO)(mtppms-Na)<sub>3</sub>] előállítása és vizes oldatainak jellemzése (a K14 közlemény alapján)

Az előző fejezetben a Ru-hidrideket a H-forrás és a [{RuCl(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>] reakcióiban "in situ" állítottuk elő, de ismertek stabilis, jól tárolható Ru-hidridek is. A [RuHCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] előállítására kidolgozott módszert [119] módosítottuk oly módon, hogy PPh<sub>3</sub> helyett a *m*tppms Na-sóját adtuk a hidratált RuCl<sub>3</sub> 2-metoxi-etanolos oldatához, majd azt formaldehid vizes oldatával forraltuk. Nem kaptunk egységes terméket –az irodalommal ellentétben– még akkor sem, amikor a *2. sémán* feltüntetett módszerrel [21], azaz HCOH nélkül végeztük el a reakciót.

Az irodalomban leírtak egy olyan eljárást is, melynek során a [RuHCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] toluolos oldatát nyolc ekvivalens *m*tppms-Na vizes oldatának jelenlétében forralták, majd a bepárlással kapott szilárd anyagot [RuHCl(CO)(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>]-ként fogadták el [137]. Megismételtük ezt a módszert is, de a bepárlási maradékban a céltermék mellett – ahogyan az várható volt a kiindulási anyagok mólarányából– jelentős mennyiségű *m*tppms-t is észleltünk. Szennyezéstől mentesen vált ki azonban a [RuHCl(CO)(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>] akkor, amikor a [RuHCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] kloroformos oldatát 1:1 arányban elegyítettük olyan tetrahidrofurános oldattal, amely a Ru-hoz képest 3 ekvivalens *m*tppms Na-sót tartalmazott (*26. séma/i*).



26. séma A [RuHCl(CO)(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>] és a [RuH(H<sub>2</sub>O)(CO)(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>]BF<sub>4</sub> előállítása *i*) *m*tppms-Na, THF:CHCl<sub>3</sub>= 1:1 (v/v), T = 40 °C; *ii*) H<sub>2</sub>O, T = 25 °C; *iii*) NaCl, T = 25 °C; *iv*) MeCN, Na[BF<sub>4</sub>], reflux; *v*) *m*tppms-Na, H<sub>2</sub>O, THF:CHCl<sub>3</sub>: = 2:1 (v/v), T = 40 °C.

A termék CD<sub>3</sub>OD-ban felvett <sup>1</sup>H és <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR spektrumai azonosak voltak az irodalomban [137] közölt, [RuHCl(CO)(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>]-ra vonatkozókkal. Az <sup>1</sup>H NMR spektrum hidridrégiójában  $\delta$ =-7,20 ppm (dt; <sup>2</sup>*J*(H,P<sub>a</sub>) = 24,1 Hz, <sup>2</sup>*J*(H,P<sub>b</sub>) = 105,0 Hz), míg a <sup>31</sup>P NMR spektrumban  $\delta$ =40,5 (d) és  $\delta$ =14,5 (t) ppm (csatolási állandó: <sup>2</sup>*J*(P,P) = 14,5 Hz) jeleket észleltünk. A komplex nehézvizes oldatának spektrumaiban azonban (a jelek multiplicitásának állandósága mellett) a kémiai eltolódások megváltoztak: <sup>1</sup>H NMR spektrumban -7,89 ppm (dt), a <sup>31</sup>P NMR spektrumban pedig 41,0 (d) és 22,5 (t) ppm jelek azonosíthatóak.

A MeOD-D<sub>2</sub>O elegyekben oldott komplex NMR-spektrumaiban a deuterált metanolban és a nehézvízben észlelt jelek egyaránt látszanak, amit a 26. séma/ii folyamatának lejátszódásával értelmeztünk. A folyadékelegy víztartalmának növelésével a Ru-ionhoz koordinált Cl<sup>-</sup> egyre nagyobb mértékben cserélődik vízmolekulára (az NMR-jeleik intenzitás arányaiból kiszámolt eloszlásukat a 7. *ábra* baloldali grafikonja mutatja): amennyiben az elegy víztartalma eléri a 30 % -t, már a [RuH(CO)(H<sub>2</sub>O)(*m*tppms)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> kerül túlsúlyba.



7. *ábra* A [RuHCl(CO)(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>] (•) és a [RuH(CO)(H<sub>2</sub>O)(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (•) eloszlása: a) CD<sub>3</sub>OD:H<sub>2</sub>O elegyekben [Ru] = 2,21 ·10<sup>-5</sup> M, T = 25.0 °C; b) NaCl vizes oldatokban [Ru] = 2,05 ·10<sup>-5</sup> M, H<sub>2</sub>O:CD<sub>3</sub>OD = 6:1 (v/v), T = 25.0 °C.

Független módszerrel is előállítottuk a [RuH(CO)(H<sub>2</sub>O)(*m*tppms)<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>)-t az irodalmi recept [120] szerint képzett [RuH(CO)(NCMe)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>) és *m*tppms-Na ligandumcsere reakciójában (*26. séma/v*). A [RuH(CO)(H<sub>2</sub>O)(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> vízben mért <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR jele  $\delta$ = 23 ppm-ről 17,5 ppm-re változik pD= 9-13 oldatokban. Az adatokat a PSEQUAD program [138] segítségével értékelve p*K* = 11,97 állandót határoztunk meg a 4.2.1.2. egyenletben feltüntetett folyamatra vonatkozóan.

$$[RuH(H_2O)(CO)(mtppms-Na)_3]^+ + OH^- \rightleftharpoons [RuH(OH)(CO)(mtppms-Na)_3] + H_2O \quad (4.2.1.2)$$

A [RuH(CO)(H<sub>2</sub>O)(*m*tppms)<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>) vizes oldatának NMR spektruma gyakorlatilag megegyezik azzal, amit akkor mérünk, ha a [RuHCl(CO)(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>]-t vízben oldjuk. Ha azonban a [RuHCl(CO)(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>]-t víz helyett 15%-ban CD<sub>3</sub>OD-t is tartalmazó elegyben oldjuk, akkor a Ru-ionnak csak ~90 %-a van [RuH(H<sub>2</sub>O)(CO)(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>-ként jelen. Az oldathoz Cl<sup>-</sup>-t adagolva a kationos komplexet egyre inkább felváltja a semleges [RuHCl(CO)(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>]. A *7. ábra* jobboldali grafikonjának értékei alapján a *26. séma/iii* folyamatára vonatkozóan K = 9,8·10<sup>-2</sup> M<sup>-1</sup> egyensúlyi állandót állapítottunk meg (T=25 °C).

A fenilacetilén vizes-szerves kétfázisú hidrogénezési, illetve hidroszililezésési reakcióiban a *mer*-[RuH(CO)(H<sub>2</sub>O)(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>-t sokkal aktívabb katalizátornak találtuk a [RuHCl(CO)(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>]-nál. A *4.3.3.2. fejezetben* lesz szó arról, hogy a [CpRu(H<sub>2</sub>O)(pta-Me)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup> is jobban katalizálja az allilalkoholok redox izomerizációját, mint a [CpRuCl(pta-Me)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, de az utóbbi komplex nem akválódik spontán módon. Érdemes megjegyezni, hogy míg ezekben a vízoldható komplexekben a kloridion távozásával szabadul fel a szubsztrátum befogadására alkalmas üres koordinációs hely, addig a szerves oldószerekben lejátszódó, [RuHCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] által katalizált folyamatokban nem a kloridion, hanem az egyik PPh<sub>3</sub> disszociációját feltételezik [120].

# 4.2.1.3. Szulfonált trifenilfoszfinok reakciói vízoldható Ru(II)-komplexekkel (a K12 és a K13 közlemények alapján)

A *cisz*-[RuCl<sub>2</sub>(dmso)<sub>4</sub>] és 3 ekv. *m*tppms-Na toluolos szuszpenziójának forralásával [RuCl<sub>2</sub>(dmso)(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>]-ként azonosított, de csak <sup>31</sup>P NMR-adattal jellemzett komplexet állítottak elő [25]. Az irodalmi receptet megismételve nem kaptunk egységes terméket, és ugyancsak többféle komplex képződött, ha a recepttől eltérő n<sub>*m*tppms</sub>:n<sub>Ru</sub> arányokat, vagy toluol helyett metanolt használtunk. Vízben is próbálkoztunk, hiszen a *cisz*-[RuCl<sub>2</sub>(dmso)<sub>4</sub>] ebben a közegben *cisz-fac*-[RuCl<sub>2</sub>(dmso)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)]-t képez [139], melyben a vízmolekulát terveztük foszfinra cserélni. Különböző reaktánsarányokat ([P]/[Ru] =1-3), hőmérsékletet (25-60°C), reakcióidőt (3-24h), foszfint (*m*tppms-Na, *m*tppts-Na<sub>3</sub>) alkalmaztunk, de a <sup>31</sup>P-NMR-spektrumok szerint egyik esetben sem kaptunk egységes terméket.

Nagyobb sikerrel jártunk azonban akkor, amikor a kereskedelmi forgalomban kapható K<sub>2</sub>[RuCl<sub>5</sub>NO] vizes oldatát forraltuk két ekvivalensnyi foszfin (P=*m*tppms-Na, *m*tppts-Na<sub>3</sub>) etanolos oldatával. Az elegyekből hűtés hatására sárga színű [RuCl<sub>3</sub>(NO)(P)<sub>2</sub>] vált ki. A [RuCl<sub>3</sub>(NO)(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>]-t oly módon is előállítottuk, hogy a *m*tppms-Na és a hidratált

RuCl<sub>3</sub> etanolos oldatához Diazaldot (N-metil-N-nitrozo-*p*-toluol-szulfonamid) adtunk [K12]. A *27. sémán* az előállítás módja mellett feltüntettem az új komplexek <sup>31</sup>P-NMR jeleit, valamint NO-ra vonatkozó IR-frekvenciákat is.

K <sub>2</sub> [RuCl <sub>5</sub> N	O] + 2 P	$H/H_2O$ , reflux $\rightarrow$ [RuCl <sub>3</sub> (NO)	)(P) <sub>2</sub> ]
	Р	<sup>31</sup> P NMR (ppm)	v <sub>NO</sub> (cm⁻¹)
	<i>m</i> tppms-Na	13.6 (s, dmso:D <sub>2</sub> O 1/1)	1870
		12,9 (s, CDCl <sub>3</sub> )	
	<i>m</i> tppts-Na <sub>3</sub>	16.0 (s, D <sub>2</sub> O)	1883
RuCl <sub>3</sub> + 4 <i>m</i>	ntppms-Na —	 toH, reflux ► [RuCl <sub>3</sub> (NO)( <i>m</i> tp	pms-Na) <sub>2</sub> ]

27. séma Vízoldható foszfint tartalmazó Ru-nitrozil komplexek előállítása

Az utóbbiak igen hasonlóak a [RuCl<sub>3</sub>(NO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]  $v_{NO} = 1875 \text{ cm}^{-1}$  értékéhez [140]. Ennek a komplexnek a molekulaszerkezete is ismert: a két foszfin a meriodinális síkban, egymáshoz képest transz-helyzetben van, az axiális helyeket pedig a kloridionok egyike és a NO<sup>+</sup> tölti be úgy, hogy a Ru-N-O szög 180°-hoz közeli. A  $v_{NO}$  értékeik alapján a vízoldható komplexek is az un. lineáris nitrozil komplexek közé tartoznak, a <sup>31</sup>P NMR-spektrumukból pedig a foszfinok egyenértékűségére következtettünk.

A lineáris nitrozil komplexekhez való tartozásukat jelzi az is, hogy a  $[RuCl_3(NO)(mtppms-Na)_2]$  vizes oldatát KOH-dal titrálva tipikus S-görbét kaptunk (inflexiós pont: pH= 8,3). Ugyanezen komplex pH=10,6-os oldatáról bizonyítottuk, hogy pH-sztatikus körülmények között két ekvivalens OH<sup>-</sup> ionnal reagál:

 $[\operatorname{RuCl}_3(\operatorname{NO})(mtppms-\operatorname{Na})_2] + 2 \operatorname{OH}^- \rightleftharpoons [\operatorname{RuCl}_3(\operatorname{NO}_2)(mtppms-\operatorname{Na})_2]^{2-} + H_2 \operatorname{O} \qquad (4.2.1.3.)$ 

A reakció 35°C-on fél percen belül lejátszódik: pH>8 oldatokban a [RuCl<sub>3</sub>(NO)(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>] egy része gyakorlatilag már az oldódáskor nitro-komplexként van jelen. Ennek tudatában a vízoldható [RuCl<sub>3</sub>(NO)(P)<sub>2</sub>] komplexek és a 100 bar nyomású H<sub>2</sub> reakcióit (szabad foszfin jelenlétében) pH= 6 pufferoldatokban vizsgáltuk. A képződő Ru-hidridek NMR-adatait 28. sémán foglaltam össze.

A Ru-hidridekre vonatkozó <sup>1</sup>H NMR értékek nagyon jó egyezést mutatnak a [RuH(NO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] diklórmetánban mért megfelelő adatával (<sup>1</sup>H NMR:  $\delta = -6,6$  ppm, kvartett,  $J_{P-H} = 30$  Hz [26]), a <sup>31</sup>P NMR spektrumok pedig a foszfinok egyenértékűségére utaltak. Ezek alapján azt feltételezzük, hogy a vízoldható foszfint tartalmazó komplexek –a [RuH(NO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]-hoz hasonlóan [141]– trigonális bipiramis szerkezetűek.



28. séma Vízoldható [RuH(NO)(P)<sub>3</sub>] komplexek (P= mtppms-Na, mtppms-Na)<sub>3</sub>) képződése

A kétmagvú [{( $\eta^6$ -arén)RuCl<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] (arén= C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub> [27]) komplexek vízoldhatóak [28], és ezt felismerve a [{( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)RuCl<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] és a *m*tppts-Na<sub>3</sub> vizes oldatának forralásával szintetizálták a [( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)RuCl(*m*tppts-Na<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Cl-t. Az oldat bepárlásával nyert vegyület jellemzésére kizárólag a kloroformos oldatban mért <sup>31</sup>P NMR adatát adták meg [142]. Saját méréseink [K13] szerint a [( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)RuCl(*m*tppts-Na<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> már alacsonyabb hőmérsékleten, 60°C-on is kialakul, és 100 bar nyomású H<sub>2</sub>-nel reagálva [( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)RuH(*m*tppts-Na<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>-t képez. A *4.2.1.3. táblázatban* a [( $\eta^6$ -arén)RuH(*m*tppts-Na<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>-ra vonatkozó <sup>1</sup>H (hidrid régió) és <sup>31</sup>P NMR adatokat is feltüntettem, és ugyanitt szerepelnek az "in situ" kialakított [( $\eta^6$ -arén)RuCl<sub>2</sub>(*m*tppts-Na<sub>3</sub>)] és [( $\eta^6$ -arén)RuCl(H<sub>2</sub>O)(*m*tppts-Na<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> megfelelő értékei is.

Gáztér	Képződött Ru-komplex	<sup>31</sup> P NMR (ppm)	<sup>1</sup> H{ <sup>31</sup> P} NMR (ppm)
	[P]:[Ru]=2		
Ar	$[(\eta^{6}-C_{10}H_{14})RuCl(P)_{2}]^{+}$	24,52 (s)	
H <sub>2</sub>	$[(\eta^{6}\text{-}C_{10}H_{14})RuH(P)_{2}]^{+}$	55,3* (s, $J_{\rm PH}$ =37 Hz)	-9,60 (s)
Ar	$[(\eta^{6}-C_{6}H_{6})RuCl(P)_{2}]^{+}$	24,71 (s)	
		{25,3 (CDCl <sub>3</sub> , s) [142]}	
H <sub>2</sub>	$[(\eta^{6}-C_{6}H_{6})RuH(P)_{2}]^{+}$	55,2* (s, $J_{\rm PH}$ =36 Hz)	-9,34(s)
	[P]:[Ru]=1		
	$[(\eta^{6}-C_{10}H_{14})RuCl_{2}(P)]$	34,36 (s)	
Ar	$[(\eta^{6}-C_{10}H_{14})RuCl(H_{2}O)(P)]^{+}$	30,23 (s)	
	$[(\eta^6-C_6H_6)RuCl_2(P)]$	34,38 (s)	
	$[(\eta^{6}-C_{6}H_{6})RuCl(H_{2}O)(P)]^{+}$	32,35 (s)	

4.2.1.3. táblázat [{(η<sup>6</sup>-arén)RuCl<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] és mtppts-Na<sub>3</sub> vizes oldataiban Ar, illetve H<sub>2</sub> atmoszférában képződő komplexeinek NMR-adatai (\* <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR)

Szemben a triszulfonált trifenilfoszfinnal, a *m*tppms-Na metanolban is oldódik, így ebben a közegben is reagáltattuk a [ $\{(\eta^6-arén)RuCl_2\}_2$ ] komplexekkel. A [ $(\eta^6-arén)RuCl_2(mtppms-X)$ ]

komplexeket szilárd formában is kinyertük, de egykristályt csak a [ $\{(\eta^6-C_6H_6)RuCl_2\}_2$ ] és a monoszulfonált trifenilfoszfin guanidinium sójának (*m*tppms-guaH) reakciójából sikerült elkülöníteni (*29. séma*).



**29.** séma A szulfonált trifenilfoszfinok reakciói félszendvics  $[{(\eta^6-arén)RuCl_2}_2]$  komplexekkel

A [ $(\eta^6-C_6H_6)RuCl_2(mtppms-guaH)$ ] egykristály röntgendiffrakciós módszerrel meghatározott molekulaszerkezetét 2002-ben mutattuk be [143]. A *m*tppms-tartalmú komplexek közül akkor még csak a [Pd(*m*tppms-K)<sub>3</sub>] [16] és a *transz*-[Na-kriptofix-2,2,1]<sub>2</sub>[Ir(CO)Cl(*m*tppms)<sub>2</sub>] [144] molekulaszerkezete volt ismert. Megemlítem, hogy a Vaska-komplex vízoldható analógját is hasonló módon, [Ir(CO)Cl(*m*tppms-guaH)<sub>2</sub>] egykristályként nyerték ki 2006-ban [145].

Ugyanebben az évben közölték a  $[(\eta^6-C_{10}H_{14})RuCl_2(mtppms-K)]$  molekulaszerkezetét is [146]. A  $[(\eta^6-arén)RuCl_2(mtppms-X)]$  (X=guaH, K) komplexek összehasonlításával megállapítható, hogy a kationok különbözősége elsősorban a kristályok un. hosszútávú elrendeződésére van hatással. A  $[(\eta^6-C_6H_6)RuCl_2(mtppms-guaH)]$  esetén a guanidinium és a szulfonát anion közötti H-hidak eredményeként kissé torzult hexagonális egységekből álló hálózat jön létre, míg a  $[(\eta^6-C_{10}H_{14})RuCl_2(mtppms-K)]$  esetén csak a szulfonát anionok és a K-ionok közötti elektrosztatikus kölcsönhatás fűzi össze a molekulákat. 4.2.2. Foszfaurotropinokat tartalmazó Ru-, Rh-, Pd- és Ni-komplexek

4.2.2.1. Egymagvú Ru(II)-pta komplexek képződése RuCl<sub>3</sub>'xH<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>[RuCl<sub>5</sub>NO] és [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] kiindulási vegyületekkel

(K1, K4 és K26 közlemények alapján)

A [{RuCl(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>] előállításához hasonlóan [3], a hidratált RuCl<sub>3</sub> 96%-os etanolos oldatát 6 ekvivalens pta jelenlétében forraltuk. Sárga színű csapadékot különítettünk el, melynek nehézvízben felvett <sup>31</sup>P NMR spektrumában egyetlen,  $\delta$  = -47,3 ppm (s) jel észlelhető. A vizes oldatából azonban nem az NMR-adatokkal összeegyeztethető *transz*-[RuCl<sub>2</sub>(pta)<sub>4</sub>]-t, hanem a *30. sémán* látható, *cisz*-izomerjét nyertük ki egykristályként [K1]. A *cisz*-[RuCl<sub>2</sub>(pta)<sub>4</sub>] vizes oldatának <sup>31</sup>P NMR-spektrumában a  $\delta$  = -23,40 ppm (t) kémiai eltolódásnál látható jel a *cisz*-helyzetű foszfinokra míg a  $\delta$  = -57,64 ppm (t) a transz-helyzetűekre vonatkozik. A sárga csapadékot 0,1M-os HCl-ben is oldottuk, amelyből *cisz*-[RuCl<sub>2</sub>(pta)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O egykristályt nyertünk (*30. séma*).

Az anyalúgban több hét múlva, igen kis mennyiségű, fekete színű [RuCl<sub>4</sub>(ptaH)<sub>2</sub>]Cl is kivált (később előállították a pta és a *transz*-[RuCl<sub>4</sub>(dmso)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> reakciójában is [147]). A *transz*-[RuCl<sub>4</sub>(ptaH)<sub>2</sub>]Cl·4H<sub>2</sub>O általunk leírt kötéstávolságaival és kötésszögeivel [K1] szinte megegyező értékeket határoztak meg a hasonló összetételű, de Ru(II)-iont tartalmazó komplexre vonatkozóan is [148], azaz a Ru-ion oxidációs állapota nem okoz jelentős változást ezekben a paraméterekben. Néhány éve beszámoltak a *transz*-[RuCl<sub>2</sub>(pta)<sub>4</sub>] és a *cisz*-[RuH<sub>2</sub>(pta)<sub>4</sub>] szilárd fázisú molekulaszerkezetéről is [149]. Az utóbbit a *transz*-[RuCl<sub>2</sub>(pta)<sub>4</sub>] és Na-formiát metanolos oldatából különítették el, és szerkezetét igen hasonlónak találták az általunk meghatározott *cisz*-[RuCl<sub>2</sub>(pta)<sub>4</sub>] molekulaszerkezetéhez.



30. séma A transz-[RuCl<sub>2</sub>(pta)<sub>4</sub>] képződése és reakciói HCl oldatban

A *transz*-[RuCl<sub>2</sub>(pta)<sub>4</sub>] izomerizálódásával kapcsolatban leírták, hogy a) CDCl<sub>3</sub>-ban kb. egy hét alatt áll be a cisz/transz egyensúly; b) vízben a *cisz*-[RuCl<sub>2</sub>(pta)<sub>4</sub>] mellett *cisz*-[RuCl(H<sub>2</sub>O)(pta)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> is képződik [149]. Későbbi vizsgálatok pedig arra mutattak rá, hogy a sötétben tartott *transz*-[RuCl<sub>2</sub>(pta)<sub>4</sub>] kloroformos oldatában egyáltalán nem, csak  $\lambda$ >416 nm fény hatására játszódik le az izomerizáció. A folyamat megfordítható:  $\lambda$ =367 nm-es fénnyel való megvilágításra ismét a *transz*-[RuCl<sub>2</sub>(pta)<sub>4</sub>] képződik. Vizes oldatban azonban a reverzibilis jelleg megszűnik, mert a  $\lambda$ >416 nm fénnyel való besugárzáskor a *cisz*-[RuCl<sub>2</sub>(pta)<sub>4</sub>] mellett *cisz*-[RuCl(H<sub>2</sub>O)(pta)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> is kialakul [150].

A *transz*-[RuCl<sub>2</sub>(pta)<sub>4</sub>] képzéséhez *cisz*-[RuCl<sub>2</sub>(dmso)<sub>4</sub>]-t és [{( $\eta^6$ -C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>)RuCl<sub>2</sub>}<sub>2</sub>]-t is használtuk Ru-forrásként (*31. séma/ii*), de ezekről a vizsgálatokról a *4.2.2.2.* és *4.2.2.3. fejezetben* számolok be.



31. séma A transz-[RuCl<sub>2</sub>(pta)<sub>4</sub>] előállítása különböző kiindulási Ru-komplexekből

A K<sub>2</sub>[RuCl<sub>5</sub>NO]-val az volt a szándékunk, hogy 2 ekvivalens pta-val reagáltatva a 4.2.1.3. fejezetben bemutatott [RuCl<sub>3</sub>P<sub>2</sub>(NO)] összetételű komplexet állítsunk elő, de csak egy vízben oldhatatlan, és ezért tovább nem vizsgált terméket nyertünk. Nagyobb mennyiségű foszfin ( $n_{pta}$ : $n_{Ru}$ =10) jelenlétében azonban *transz*-[RuCl<sub>2</sub>(pta)<sub>4</sub>] képződik a <sup>31</sup>P-NMR mérések alapján (*31. séma/iii*).

A *transz*-[RuCl<sub>2</sub>(pta)<sub>4</sub>]-t ligandumcserével is előállítottuk oly módon, hogy a [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] toluolos (vagy diklórmetános) oldatát a Ru-ionhoz képest 4 ekvivalens pta-t tartalmazó vizes oldattal kevertük egy éjszakán át (*31. séma/iv*). Ha azonban a vizes oldathoz csak három ekvivalensnyi pta-t adtunk (*31. séma/v*), akkor a termék vizes oldatának <sup>31</sup>P NMR spektrumában egy triplet és egy dublet mutatkozott. A vizes oldat bepárlását követően 65 %-os kitermeléssel kaptuk azt a komplexet, melyet elemanalízis alapján [RuCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(pta)<sub>3</sub>]·3H<sub>2</sub>O összetétellel jellemeztünk [K25]. A *32. sémán* feltüntetett <sup>31</sup>P NMR

jelek multiplicitása alapján szükségszerű, hogy a foszfinok közül kettő egymással szemközt helyezkedjék el. A harmadik foszfinhoz képest *transz*-helyzetben azonban vízmolekula vagy kloridion egyaránt feltételezhető, ezért analóg komplexek NMR-adataival [151] való összehasonlítás alapján következtettünk a *mer,transz*-[RuCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(pta)<sub>3</sub>] képződésére.



32. séma A mer, transz-[RuCl<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)(pta)<sub>3</sub>] reakciói savakkal és NaCl-dal [K25]

Fontos megjegyezni, hogy a *transz*-[RuCl<sub>2</sub>(pta)<sub>4</sub>] szerves oldószerben (S = dmso, CH<sub>3</sub>CN) való forralásával már próbáltak [RuCl<sub>2</sub>(S)(pta)<sub>3</sub>] összetételű komplexet előállítani, de az oldat bepárlásával kapott anyag a céltermék mellett a kiindulási Ru-komplexet is tartalmazta [147].

A *mer,transz*-[RuCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(pta)<sub>3</sub>] vizes oldatához pta-t, illetve (pta-R)<sup>+</sup>-t (R=Me, Bn) adva csak a pta esetén képződött egységes anyag a <sup>31</sup>P NMR vizsgálat alapján (*31. séma/vi*). A *transz*-[RuCl<sub>2</sub>(pta)<sub>4</sub>] keletkezése jól követhető UV-vis spektrumok alapján is: a kiindulási komplex és a termék kizárólagos jelenlétére utal a  $\lambda$  = 322 nm-nél levő izobesztikus pont. A *32. sémán* látható, hogy a *mer,transz*-[RuCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(pta)<sub>3</sub>] és kloridion reakciójában *mer*-[RuCl<sub>3</sub>(pta)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> képződik.

Tíz ekvivalensnyi NaCl hatására az NMR jelek intenzitásai alapján kb. 20 %-nyi *mer*- $[RuCl_3(pta)_3]^-$  keletkezik, de még a  $n_{NaCl}:n_{Ru}=80$  aránynál sem válik ez a részecske egyeduralkodóvá. Amennyiben a *mer,transz*-[RuCl\_2(H\_2O)(pta)\_3]-t sósavban oldjuk, akkor

nemcsak Cl<sup>-</sup> lép be a koordinációs szférába, de a pta ligandumok egy-egy N-atomja is protonálódik. Az egykristályként is elkülönített mer-[RuCl<sub>3</sub>(pta-H)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O molekulaszerkezete nagy hasonlóságot mutat az irodalomban már leírt mer-[RuCl<sub>3</sub>(pta-Me)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> szerkezetével [151].

A *mer*-[RuCl<sub>3</sub>(pta-H)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> vizes oldatának <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR spektrumában két triplet és két dublet van, mert a *mer*-[RuCl<sub>3</sub>(pta-H)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> jelei mellett a *mer*-[RuCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(pta-H)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>-hoz tartozók is megjelennek (*32. séma*). Csak az utóbbi jelei észlelhetők akkor, ha a *mer,transz*-[RuCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(pta)<sub>3</sub>] vizes oldatához koordinációra kevésbé hajlamos aniont tartalmazó savat, pl. HBF<sub>4</sub>-t adunk. A *mer*-[RuCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(pta-H)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> és a *mer*-[RuCl<sub>3</sub>(pta-H)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> közötti egyensúlyt az oldat Cl<sup>-</sup> tartalma és a hőmérséklet is befolyásolja (*32. séma*).

Fény hatására további változás tapasztalható: 150 W-os halogén lámpával megvilágított oldatból egy új részecskét, *fac*-[RuCl<sub>3</sub>(pta-H)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub>·HCl·2H<sub>2</sub>O-t különítettünk el egykristály formájában (*32. séma*). A komplex vizes oldatának 80°C-on felvett <sup>31</sup>P NMR spektrumában csak egy szinglet, alacsonyabb hőmérsékleten azonban egy összetartozó triplet és egy dublet is látható. Ha azonban 10 ekv. NaCl-t adunk ehhez az oldathoz, akkor kizárólag a szinglet észlelhető, amit a *fac*-[RuCl<sub>3</sub>(pta-H)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>-hoz, míg a másik két, egymással összefüggő jelcsoportot a *fac*-[RuCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(pta-H)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>-hoz rendeltük (a pta-knak a koordinációs szférában elfoglalt helyére a <sup>31</sup>P NMR-adatok segítségével következtettünk az analóg komplexek NMR-adatait is felhasználva). Nemcsak a *mer*-[RuCl<sub>3</sub>(pta-H)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>, de a *mer*,*transz*-[RuCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(pta)<sub>3</sub>] is fényérzékeny, melynek következményeit a 4.2.2.3. fejezetben tárgyalom.

4.2.2.2. Egymagvú Ru(II)-foszfaurotropin komplexek képződése [ $RuCl_2(dmso)_4$ ] és [{ $(\eta^6 - arén)RuCl_2$ }] kiindulási vegyületekből

(K13, K18, K19 és K24 közlemények alapján)

A szulfonált trifenilfoszfinok és a *cisz*-[RuCl<sub>2</sub>(dmso)<sub>4</sub>] reakcióiban nem tudtunk egységes terméket előállítani, de amikor a *cisz*-[RuCl<sub>2</sub>(dmso)<sub>4</sub>] kloroformos oldatához két ekvivalens pta-t adtunk, csak egy új jel ( $\delta$ =-60,7 ppm, s) volt az oldat <sup>31</sup>P NMR spektrumában, és a különböző időpontokban felvett UV-vis spektrumok izobesztikus pontja is egyetlen termékre utalt. Az oldat <sup>1</sup>H-NMR spektrumában mind kötött, mind szabad dmso jeleit láttuk, és az intenzitás arányok alapján két dmso molekulának pta-ra való cseréjét feltételeztük (*33. séma*).



33. séma A cisz-[RuCl<sub>2</sub>(dmso)<sub>4</sub>] és a foszfaurotropinok reakciói [K18]

Az egykristály röntgendiffrakciós adatok alapján *cisz, cisz, transz*-[RuCl<sub>2</sub>(dmso)<sub>2</sub>(pta)<sub>2</sub>] szerkezettel jellemzett új komplexet 82%-os kitermeléssel nyertük ki az oldatból. Az  $n_{pta}$ : $n_{Ru}$ =4 összetételű oldat <sup>31</sup>P NMR-spektrumában a *cisz, cisz, transz*-[RuCl<sub>2</sub>(dmso)<sub>2</sub>(pta)<sub>2</sub>] jele mellett a *transz*-[RuCl<sub>2</sub>(pta)<sub>4</sub>]-é is feltűnik. Három pta-t tartalmazó komplex képződését nem észleltük, pedig a *cisz, mer*-[RuCl<sub>2</sub>(dmso)(pta)<sub>3</sub>] ismert (a dmso-ban oldott *transz*-[RuCl<sub>2</sub>(pta)<sub>4</sub>] forralásakor észlelték a képződését) [147].

A *cisz*-[RuCl<sub>2</sub>(dmso)<sub>4</sub>] szobahőmérsékletű vizes oldatához 2 ekv. pta-t adva ugyancsak *cisz,cisz,transz*-[RuCl<sub>2</sub>(dmso)<sub>2</sub>(pta)<sub>2</sub>] képződik, de T>40°C-on és n<sub>pta</sub>:n<sub>Ru</sub>>2 esetén az oldat <sup>31</sup>P NMR-spektrumában  $\delta$ =-52,9 ppm (s) jel is észlelhető. Ez különbözik a *transz*-[RuCl<sub>2</sub>(pta)<sub>4</sub>]  $\delta$ =-51,6 ppm (s) jelétől, amiből *transz*-[Ru(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(pta)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> képződésére következtettünk (eddig csak a *cisz*-izomer volt ismert, melyet a [Ru(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> és 4 ekvivalens pta reakciójában mutattak ki [22]). A feltételezést alátámasztja, hogy a *transz*-[RuCl<sub>2</sub>(pta)<sub>4</sub>] jele észlelhető akkor, ha az oldathoz legalább 5 ekvivalens kloridiont adunk.

A *cisz,cisz,transz*-[RuCl<sub>2</sub>(dmso)<sub>2</sub>(pta)<sub>2</sub>]-ra jellemző <sup>31</sup>P NMR-jel eltolódik az oldat pH-jának növelésekor. A jellegzetes S-alakú görbe adataiból a Henderson-Hasselbach összefüggés alkalmazásával meghatároztuk a komplexben kötött pta protonálási állandóját (pK=3,4), amely a szabad liganduménál lényegesen kisebb. A *cisz,cisz,transz*-[RuCl<sub>2</sub>(dmso)<sub>2</sub>(pta-H)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>-t egykristályként is elkülönítettük (*33. séma*).

Ugyancsak kationos komplexekhez jutottunk, amikor a *cisz*-[RuCl<sub>2</sub>(dmso)<sub>4</sub>]-t vizes oldatához (pta-Bn)Cl-t vagy (pta-Me)CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>-t adtunk. Az oldatok <sup>31</sup>P NMR spektrumaiban kizárólag a *cisz-cisz-transz*-[RuCl<sub>2</sub>(dmso)<sub>2</sub>(pta-R)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> ionokra jellemző szinglet jelek láthatók n<sub>P</sub>:n<sub>Ru</sub>  $\geq$ 2 aránynál is. Vizes oldataikból (melyeket <sup>1</sup>H- és <sup>13</sup>C-NMR és ESI-MS mérésekkel is

jellemeztünk) 66%-os, illetve 67%-os kitermeléssel különítettük el a [RuCl<sub>2</sub>(dmso)<sub>2</sub>(pta-Bn)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>-t és a [RuCl<sub>2</sub>(dmso)<sub>2</sub>(pta-Me)<sub>2</sub>](CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-t. Az utóbbi komplex metanolos oldatának lassú bepárlásával egykristályt is nyertünk (33. séma). A cisz-cisz-transz-[RuCl<sub>2</sub>(dmso)<sub>2</sub>(P)<sub>2</sub>] /P = pta, (pta-H)Cl, (pta-Me)CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>/ összetételű komplexek érdekessége, hogy a  $P_{tr}$ -Ru- $P_{tr}$ kötésszögeik jelentősen eltérnek a 180°-tól (161-168°) [K18]. Ugyanez igaz a cisz- $[\operatorname{RuCl}_2(\operatorname{pta})_4]$ , a *cisz*- $[\operatorname{RuCl}_2(\operatorname{pta}-H)_4]^{4+}$  [K4] illetve a *trans*- $[\operatorname{RuCl}_2(\operatorname{pta})_4]$  [149] megfelelő kötésszögeire is, de a *transz*- $[Ru(H_2O)_4(pta)_2]^{2+}$ , a *transz*- $[Ru(H_2O)_4(pta-Me)_2]^{4+}$ , a *transz*-[Ru(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(pta-H)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> [22] és a *transz*-[RuCl<sub>4</sub>(pta-H)<sub>2</sub>] [148] komplexek esetén közel lineáris a P<sub>tr</sub>-Ru-P<sub>tr</sub> kötés.

A  $[\{(\eta^6 - \operatorname{aren}) \operatorname{RuCl}_2\}_2]$  (aren =  $C_6H_6$ ;  $C_{10}H_{14}$ ) és a pta  $(n_{Ru}:n_{pta}=1:1)$  metanolos oldataiban előállítottuk a  $[(\eta^6 - arén)RuCl_2(pta)]$  komplexeket (34. séma), és meghatároztuk azok molekulaszerkezetét is [K13].



[(η<sup>6</sup>-C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>)RuCl<sub>2</sub>(pta-Bn)]Cl<sup>·</sup>2H<sub>2</sub>O [K19] [(η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)RuCl<sub>2</sub>(pta)]<sup>-</sup>H<sub>2</sub>O [K13]

34. séma Foszfaurotropinokat tartalmazó félszendvics Ru-komplexek

A benzolt és a cimolt tartalmazó, torzult oktaéderes zongoraszék geometriájú komplexek az eltérő aromás csoport ellenére is nagy hasonlóságot mutatnak, és egyezések vannak a  $[(\eta^6-C_{10}H_{14})Ru(\eta^2-O_2CO)(pta)]$  szerkezetével is, amit a 34. sémán látható módon állítottunk elő vizes közegben [K24]. A  $[(\eta^6-C_{10}H_{14})RuCl_2(pta)]$  szerkezetét azonban nem közölhettük, mert Dyson és kutatócsoportja (akik velünk párhuzamosan indították el ezen a területen a kutatásaikat) megelőzött bennünket [104]. Elsőként számoltunk be a [ $(\eta^6$ -C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>)RuCl<sub>2</sub>(pta-Bn)]Cl·2H<sub>2</sub>O molekulaszerkezetéről is [K19] (maga a komplex már ismert volt [107]). A  $[(\eta^6-C_{10}H_{14})RuCl_2(pta)] \cdot CH_2Cl_2$  szerkezetével [104] összehasonlítva megállapítottuk, hogy mindkét komplexben hasonló a központi fémion körüli koordináció. Az átlagos Ru-C, a Ru-Cl, valamint a Ru-P kötéshosszak jól egyeznek, a kötésszögek kisebb mértékű eltérését pedig a benzilcsoport térigénye indokolja.

A  $[(\eta^6-aren)RuCl_2(pta)]$  komplexek kloroformos oldatainak <sup>31</sup>P NMR-spektrumaiban egy, míg a vízben felvett spektrumokban két, eltérő intenzitású jel található [K13]. Feltételeztük, hogy a kisebb intenzitású a  $[(\eta^6-aren)RuCl(H_2O)(pta)]^+$  kationhoz tartozik, mert kloridion hatására a jel eltűnik, pta jelenlétében pedig  $[(\eta^6-aren)RuCl(pta)_2]^+$  detektálható (4.2.2.2. táblázat).

Komplex	<sup>31</sup> P NMR (ppm)	<sup>31</sup> P NMR (ppm)
	D <sub>2</sub> O-ban (KCl oldatban)	{szerves oldószerben}
$[(\eta^6-C_6H_6)RuCl_2(pta)]$	-27,61; -29,16 (-32,12)	-31,29 {(D <sub>3</sub> C) <sub>2</sub> SO}
$[(\eta^6-C_6H_6)RuCl(pta)_2]^+$	-30,48	
$[(\eta^{6}-C_{10}H_{14})RuCl_{2}(pta)]$	-33,89; -35,21 (-36,18)	-36,24 {CDCl <sub>3</sub> } [104]
$[(\eta^{6}-C_{10}H_{14})RuCl(pta)_{2}]^{+}$	-32,47	-32,97 {CDCl <sub>3</sub> } [106]

4.2.2.2. táblázat A  $[(\eta^6-aren)RuCl_2(pta)]$  és a  $[(\eta^6-aren)RuCl(pta)_2]^{+31}P$  NMR adatai [K13]

Később mind kísérletesen, mind a számításos kémia eszköztárával vizsgálták [152] a [( $\eta^6$ -arén)RuCl<sub>2</sub>(pta)] komplexek vízben való oldódását. Megállapították, hogy fiziológiás körülmények között a [( $\eta^6$ -C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>)RuCl<sub>2</sub>(pta)] vizes oldatához 100 ekvivalens NaCl-t kell adni, hogy a [( $\eta^6$ -C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>)RuCl(H<sub>2</sub>O)(pta)]<sup>+</sup> ne jelenjen meg.

A félszendvics Ru(II)-pta komplexek képződését vizes közegben is tanulmányoztuk Ar, illetve H<sub>2</sub> atmoszférában [pta]:[Ru]=2 arány mellett [K13]. Szobahőmérsékleten a legnagyobb mennyiségben képződő [( $\eta^6$ -arén)RuCl(pta)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> mellett [( $\eta^6$ -arén)RuCl<sub>2</sub>(pta)], [( $\eta^6$ arén)RuCl(H<sub>2</sub>O)(pta)]<sup>+</sup> és kis mennyiségű *transz*-[RuCl<sub>2</sub>(pta)<sub>4</sub>] is kimutatható. A vizes oldatokat 100 bar nyomású H<sub>2</sub>-nel reagáltatva mindkét [{( $\eta^6$ -arén)RuCl<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] kiindulási anyaggal hasonló jelenségeket észleltünk, de közülük csak az arén=C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> komplexekre vonatkozókat részletezem (*35. séma*).

A reakció első 180 percében kizárólag  $[(\eta^6-C_6H_6)RuH(pta)_2]^+$  (<sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$ = -11,92 ppm, t), de később a  $[(\eta^6-C_6H_6)RuH(pta)X]^{n+}$  (X=Cl<sup>-</sup>, n = 0; X=H<sub>2</sub>O, n = 1) részecskék kisebb intenzitású jelei ( $\delta$ = -10,24 ppm, d;  $\delta$ = -10,34 ppm, d) is megfigyelhetők. Megjelennek az irodalomból [103] ismert [RuH(pta)\_4X]^{n+} (X = Cl<sup>-</sup>, n = 0; X = H<sub>2</sub>O, n = 1) részecskék jelei is, de nincs nyoma a [{( $\eta^6$ -arén)RuCl<sub>2</sub>}] és H<sub>2</sub> reakcióiban képződő klasztereknek [153].

A szilárd formában is elkülönített  $[(\eta^6-C_{10}H_{14})RuCl_2(pta)]$  vizes oldatának 100 bar H<sub>2</sub>nel való reakcióit is tanulmányoztuk ekvimoláris mennyiségű pta jelenlétében. A reakció első 6 órájában a  $[(\eta^6-C_{10}H_{14})RuH(pta)_2]^+$  volt az egyedüli részecske (<sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$ = -12,37 ppm, t). A [pta]/[Ru]=3 összetételű oldatokban azonban már a második órában észlelhetők az irodalomból [103] ismert [RuH(pta)<sub>4</sub>X]<sup>*n*+</sup>, [RuH<sub>2</sub>(pta)<sub>4</sub>] és [RuH(pta)<sub>5</sub>]<sup>+</sup> részecskék jelei, de még a huszadik órában is 50%-os volt a [ $(\eta^6-C_{10}H_{14})RuH(pta)_2$ ]<sup>+</sup> részaránya [K13].



35. séma Félszendvics Ru(II)-pta komplexek vizes közegű képződése Ar, illetve H<sub>2</sub> atmoszférában.

A pta-val módosított Merrifield-gyanta (pta-MF: ld. *17. séma/iii*) és a [{ $(\eta^6-C_{10}H_{14})RuCl_2$ }] kölcsönhatását is vizsgáltuk kloroformban (*36. séma*).



**36.** *séma* A Merrifield-gyantán rögzített pta reakciója [ $\{(\eta^6-C_{10}H_{14})RuCl_2\}_2$ ] komplexszel

A vöröses-barna, Ru-komplexet tartalmazó oldat fokozatosan halványodott, míg a polimer színe narancsos-barnásra változott a három órás forralás végére. A szilárd anyag IR-spektrumában a  $[(\eta^6-C_{10}H_{14})RuCl_2(pta-Bn)]^+$ -ra jellemző sávok is megjelentek, és a Ru jelenlétét ICP-MS mérések is alátámasztják. A ~1mmol/1g pta-t tartalmazó Merrifield-gyantához annyi  $[{(\eta^6-C_{10}H_{14})RuCl_2}_2]$ -t adtunk, hogy a foszfin feleslegben legyen (n<sub>pta</sub>:n<sub>Ru</sub>=3:2). A 3 órás forralást követően nyert szilárd fázis Ru-tartalma alapján a kiindulási komplex fémionjainak a fele koordinálódott a rögzített pta-hoz.

## 4.2.2.3. Kétmagvú, vízoldható foszfinokat tartalmazó Ru(II)-komplexek (a K19 és a K25 közlemény alapján)

Az alifás tercier foszfinok (PR<sub>3</sub>) és a hidratált RuCl<sub>3</sub> etanolos oldatának forralásakor a kívánt [RuCl<sub>2</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>3-4</sub>] komplexek mellett (vagy helyett) [{Ru(PR<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>(η-Cl)<sub>3</sub>]Cl képződik [154]. A P(Bu)<sub>3</sub> [155] és a P(CH<sub>2</sub>OH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> [156] esetén bár lassan, de már szobahőmérsékleten is dinukleáris komplex alakul ki, míg a pta-val *transz*-[RuCl<sub>2</sub>(pta)<sub>4</sub>] képződik. Az utóbbinak a fénytől elzárt etanolos vagy vizes oldata még reflux körülmények között sem változik, de a látható fénnyel besugárzott vizes oldatában már szobahőmérsékleten is *cisz*-[RuCl<sub>2</sub>(pta)<sub>4</sub>] és *cisz*-[RuCl(H<sub>2</sub>O)(pta)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> képződik [150]. Mindez indokolttá tette, hogy megvizsgáljuk a 4.2.2.1. *fejezetben* bemutatott *mer,transz*-[RuCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(pta)<sub>3</sub>] hő- és fényérzékenységét.

A *mer,transz*-[RuCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(pta)<sub>3</sub>] fénytől elzárt vizes oldatát T=80°C-on melegítettük, és az egy óra múlva rögzített <sup>31</sup>P NMR-spektrumban a kiindulási anyag triplet és dublet jelei helyett egyetlen  $\delta$ = -14,60 ppm (s) jelet észleltünk. Az új részecske szobahőmérsékleten is kialakul, ha az oldatot fehér (vagy  $\lambda$ >460 nm) fénnyel megvilágítjuk (*37. séma/i* folyamat).



**37.** *séma* [{Ru(pta)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>3</sub>]Cl képződése [K25]

Ugyanez ez a vegyület jön létre akkor is, ha a *cisz-cisz-transz*-[RuCl<sub>2</sub>(dmso)<sub>2</sub>(pta)<sub>2</sub>], a *cisz*-[RuCl<sub>2</sub>(dmso)<sub>4</sub>] vagy a [{( $\eta^6$ -C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>)RuCl<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] vizes oldatait pta ( $n_{pta}/n_{Ru}=3$ ) jelenlétében besugározzuk (*37. séma/ii-iv* folyamatok), de nem tudtuk kimutatni a [Ru(dmso)<sub>3</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>3</sub>Ru(dmso)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]Cl és 6 ekv. pta vizes oldatában (*37. séma/v* folyamat). A [{Ru(pta)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>3</sub>]Cl'9H<sub>2</sub>O molekulaszerkezete szerint a ligandumok torzult oktaéderes geometria szerint koordinálódnak a Ru-ionhoz [K25], ami hasonlóságot mutat a [{Ru(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>3</sub>]Cl esetén leírtakkal [157]. A pta és *bisz*-(klorometil)benzol reakciójában előállított, 1,1'-[1,2fenilén*bisz*(metilén)]*bisz*-3,5-diaza-1-azonia-7-foszfa-triciklo[3.3.1.1]dekán (ld. *17. séma/iv folyamat*) és ekvimoláris [{( $\eta^6$ -C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>)RuCl<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] metanolos oldatának forralásával a *38. séma/i folyamatában* feltüntetett, kétmagvú kation képződik. Kloridionnal képzett sóját szilárd formában is kinyertük, és összetételét ESI-MS és elemanalízis adatokkal igazoltuk [K19].



38. séma Vegyes ligandumú egy- és kétmagvú félszendvics Ru(II)-komplexek [K19]

Említésre méltó, hogy 2018-ban e ligandum és a [{Rh(cod)Cl<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] (cod=1,5-ciklooktadién) reakciójában ugyancsak dinukleáris komplexet különítettek el [158]. Nem tudtak azonban egységes anyagot kinyerni abból az oldatból, amelyben a ligandum bromid sóját *cisz*-[PtBr<sub>2</sub>(cod)]-dal reagáltatták [85].

A 17. séma/ii folyamatában képzett, (pta-R)(*m*tppms) kelátszerű ionpárok is alkalmasak a  $[(\eta^6-C_{10}H_{14})RuCl_2]$ -egységek összekapcsolására. A  $[\{(\eta^6-C_{10}H_{14})RuCl_2\}_2]$ -t és a (pta-Bn)(*m*tppms)-t ekvimoláris mennyiségben ([P]=[Ru]) tartalmazó metanolos oldatot szobahőmérsékleten kevertük. Az oldószer eltávolítása után kapott szilárd anyag elemanalízis adatai (valamint oldatának NMR-jelei) kizárólag  $[(\eta^6-C_{10}H_{14})RuCl_2(pta-Bn)]^+$  és  $[(\eta^6-C_{10}H_{14})RuCl_2(mtppms)]^-$  jelenlétére utalnak. Hasonló eredményekre jutottunk, ha a kísérletekben (pta-Bn)(*m*tppms) helyett (pta-Bu)(*m*tppms)-t vagy (pta-Hex)(*m*tppms)-t használtunk [K19].

A (pta-Bn)(*m*tppms) és  $[(\eta^6-C_{10}H_{14})RuCl_2]$  reakcióját [P]/[Ru]=2 arány mellett is elvégeztük. A 10 órán keresztül forralt metanolos oldat bepárlásakor kapott szilárd anyag elemösszetétele, valamint MeOD-ban felvett multinukleáris NMR spektrumai alapján [( $\eta^6$ - $C_{10}H_{14}$ )RuCl(pta-Bn)(*m*tppms-Na)]Cl képződik (*38. séma/iii*). Ugyanezt a komplexet *m*tppms-Na és ekvimoláris [( $\eta^6$ -C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>)RuCl(pta-Bn)]Cl metanolos oldatának forralásával is előállítottuk. A reakciót különböző időpontokban felvett <sup>31</sup>P NMR-spektrumok alapján követtük: a  $[(\eta^6-C_{10}H_{14})RuCl(pta-Bn)(mtppms-Na)]^+$  kialakulásakor két azonos intenzitású jel ( $\delta$ =27,56 ppm, *d*;  $J_{pp}$ =51Hz és  $\delta$ =-24,68 ppm, *d*;  $J_{pp}$ =56Hz) látható a spektrumban [K19]. A (pta-R)(mtppms) ionpárral képzett egy- és kétmagvú Ru-komplexek egylépéses képződése egyaránt alátámasztja, hogy nemcsak kovalens, de ionos kötéssel is kialakíthatunk kelátképző vagy hídligandumot.

## 4.2.2.4. 1,3,5-triaza-7-foszfaadamantán Rh-, Pd- és Ni-komplexei (A K1 és K6 közlemények alapján)

A [RhCl(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>] előállításának módszerét [3] alapul véve a hidratált RhCl<sub>3</sub> 96%-os etanolos oldatát hat ekvivalens pta jelenlétében forraltuk. A sárga csapadékot [RhCl(pta)<sub>3</sub>]-ként azonosítottuk, melynek 0,1 M-os sósavval készült oldatából *cisz*-[RhCl<sub>2</sub>(ptaH)<sub>2</sub>]Cl-t különítettünk el (később a *transz*-[RhCl<sub>2</sub>(pta-H)(pta)] képződéséről is beszámoltak [159]). Az egykristályként is kinyert *cisz*-[RhCl<sub>2</sub>(ptaH)<sub>2</sub>]Cl molekulaszerkezetéről megállapítottuk, hogy a síknégyzetes komplexben a *cisz*-helyzetű pta-k egy-egy N-atomja protonált formában van, és azoktól egyenlő távolságban foglal helyet egy kloridion, további kettő pedig a Rh(I)-ionhoz koordinálódik (*39. séma*).



39. séma Rh(I)-pta komplex előállítása és szerkezete [K1]

Érdemes megemlíteni, hogy az ugyancsak vízoldható (PCH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub> és RhCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O etanolos oldatának forralásakor *mer*-[RhCl<sub>3</sub>{(PCH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>}] képződik [160], ami vizes oldatban *fac*-izomerként van jelen [161]. A pta-val közel azonos kúpszögű PMe<sub>3</sub> és RhCl<sub>3</sub> reakciójában pedig [Rh(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> [162] és [Rh(PMe<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]<sup>+</sup> [163] képződését is észlelték.

Az (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[PdCl<sub>4</sub>] 96%-os etanolban készült oldatához a pta különböző mennyiségeit adtuk. Két ekvivalens pta-val forralva *cisz*-[PdCl<sub>2</sub>(pta)<sub>2</sub>]-t (*40. séma/i*), míg öt ekvivalens pta-t alkalmazva [PdCl(pta)<sub>3</sub>]Cl-t (*40. séma/ii*) kaptunk 83 %-os, illetve 73 %-os kitermeléssel. Az utóbbi vegyületet nem sikerült egykristályként elkülönítenünk, később azonban meghatározták a szilárd fázisú szerkezetét [164].



40. séma Pd-pta komplexek előállítása [K6]

A *cisz*-[PdCl<sub>2</sub>(pta)<sub>2</sub>]<sup>•</sup>6H<sub>2</sub>O-t kissé torzult, síknégyzetes geometriájú komplexként jellemeztük [K6]. Az általunk meghatározott kötésszögeket, kötéstávolságokat azok a kutatók is megerősítették, akik a PdCl<sub>2</sub> és a feleslegben alkalmazott pta vizes közegű reakciójában állították elő a *cisz*-[PdCl<sub>2</sub>(pta)<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>O-t [165]. Ugyanezen kutatók [PdCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>]-t, illetve [PdCl<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub>]-t [166], míg mások [PdCl<sub>2</sub>(cod)]-t [167] is alkalmaztak kiindulási anyagként. A [PdCl<sub>2</sub>(cod)] és P = P(CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub> vagy 1,4,7-triaza-9-foszfa-tridekán (CAP) metanolos oldatában ugyancsak *cisz*-[PdCl<sub>2</sub>(P)<sub>2</sub>] komplexeket állítottak elő [168-169].

Nagyobb pta felesleg mellett mind a *cisz*-[PdCl<sub>2</sub>(pta)<sub>2</sub>], mind a [PdCl(pta)<sub>3</sub>]Cl vizes oldatának (*4.2.2.4.b. séma/iii* és *iv* folyamatok) <sup>31</sup>P NMR-spektrumában megjelenik a [Pd(pta)<sub>4</sub>] ( $\delta$ = -58,7 ppm, s) és a pta-oxid ( $\delta$ = -2,1 ppm, s) jele is a kiindulási komplexekre jellemző  $\delta$ = -23,2 ppm, illetve  $\delta$ = -25,0 (s) és 43,6 ppm (széles) jelei mellett. A [Pd(pta)<sub>4</sub>]-t 79%-os kitermeléssel kaptuk akkor, amikor [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] előállítására kidolgozott recept [170] kivitelezésekor PPh<sub>3</sub> helyett pta-t használtunk (*40. séma/v*). A vízoldható P(CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>-nal ugyanilyen összetételű [168], viszont a pta-nál jóval nagyobb kúpszögű monoszulfonált foszfinnal [Pd(*m*tppms-K)<sub>3</sub>] komplex képződését igazolták [16]. A [Pd(pta)<sub>4</sub>] 0,1 M-os sósavban készült oldatából enyhén torzult tetraéderes geometriájú [Pd(pta-H)<sub>4</sub>]Cl<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O egykristályt különítettünk el (*40. séma*) [K6].

A Pd-pta komplexekhez hasonló megállapításokat tehetünk a Ni-pta komplexekkel kapcsolatban is. A [Ni(pta)<sub>4</sub>] fehér színű csapadékként válik ki (*41. séma/i*), amikor a [Ni(cod)<sub>2</sub>] sárga színű toluolos oldatához 4 ekvivalensnyi pta-t tartalmazó metanolos oldatot adunk (velünk párhuzamosan egy másik csoport ugyanerre az eredményre jutott [171]). A [M(pta)<sub>4</sub>] (M=Pd, Ni) komplexek (a [M{P(CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>}] komplexekhez hasonlóan [168]) levegőn stabilisak ellentétben a levegőn meggyulladó [M(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] komplexekkel [172, 173]. A [Ni(pta)<sub>4</sub>] sósavas oldatából [Ni(pta-H)<sub>4</sub>]Cl<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O egykristályt nyertünk.



41. séma Ni-pta komplexek előállítása [K6]

Ni(0)-komplex akkor is képződik, ha a NiX<sub>2</sub> (X=Cl, NO<sub>3</sub>) vizes oldatához 6 ekvivalens pta-t adunk (*41. séma/ii*). A reakció első másodperceiben az oldat kék színű (azt feltételezzük, hogy a pta nem a P-, hanem a N-atomja révén koordinálódik a fémionhoz), majd pirossá válik, és végül elszíntelenedik. E színtelen oldatnak a <sup>31</sup>P NMR-spektrumában a pta-oxid jele mellett a [Ni(pta)<sub>4</sub>]  $\delta$  = -45,7 ppm (s) jele is látható [K6]. Sem a kék, sem a piros színű Nikomplexet nem tudtuk azonosítani (később a NiCl<sub>2</sub>-t és két ekvivalens pta-t tartalmazó metanolos oldatból elkülönítettek egy piros komplexet, melyet az elemanalízis adatok alapján [NiCl<sub>2</sub>(pta)<sub>2</sub>]-ként írtak le [164]).

A Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O és öt ekvivalens pta reakcióját 1,5 ekvivalens NaNO<sub>2</sub> jelenlétében is elvégeztük (*41. séma/iii*). A sötétlila színű etanolos oldathoz Na[B(Ph)<sub>4</sub>]-t adva [Ni(NO)(pta)<sub>3</sub>][B(Ph)<sub>4</sub>]-t különítettük el [K6]. Az egykristály röntgendiffrakciós módszerrel meghatározott szerkezet alapján az enyhén torzult, tetraéderes kation Ni-N-O kötésszöge (171,5°) csaknem azonos a [Ni(NO)(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>-éval (175,4°) [174]. A többi kötésszögben és kötéstávolságban mutatkozó kismértékű eltérés is magyarázható azzal, hogy a PMe<sub>3</sub> térkitöltése kicsit nagyobb, mint a pta-é.

Kísérleteink alapján tehát a pta-tartalmú Ni- és Pd-komplexek hasonló összetételűek és szerkezetűek, mint a PMe<sub>3</sub> és a P(CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub> megfelelő komplexei, de a Rh(I)-komplexeknél kisebb mértékű a párhuzamosság.

#### 4.3. Vízoldható Ru(II)- és Rh(I)-komplexek által katalizált reakciók

A címben jelzett komplexek katalitikus sajátságainak vizsgálatára célszerű olyan reakciókat választani, melyekben a víz nemcsak oldószer, de más funkciót is betölt: reaktáns pl. a vízaddíciós reakciókban, így *a nitrilek szelektív hidratálásában* is.

A katalitikus reakciók sebességét, szelektivitását jelentősen befolyásolhatja, ha a szerves oldószert vízre, a katalizátort annak hidrofil változatára cseréljük. Ennek előnyeit és hátrányait –a nitril hidratáláshoz hasonlóan– ipari fontosságú folyamatokban (pl. *szorbinsav hidrogénezésében*) vizsgáltuk.

A víz specifikus tulajdonságai közül a poláris jellege, a H-hidak kialakítására való hajlama mellett feltétlenül kiemelendő az amfoter karaktere. Ez utóbbi sajátosságának szerepét az *allilvegyületek (allilbenzol, allilalkoholok) vízoldható Ru-komplexek által katalizált vizes-szerves kétfázisú izomerizációja*, és *a telítetlen oxovegyületek vizes-szerves kétfázisú hidrogénezése* során tanulmányoztuk.

Ismert, hogy a H<sub>2</sub> gyúlékony, éghető gáz, ezért szállítása, nagyobb nyomáson való alkalmazása speciális berendezéseket és biztonsági intézkedéseket igényel. Tárolására alkalmasak lehetnek a hangyasav és sói: ilyen céllal tanulmányoztuk a *vízoldható foszfint tartalmazó Ru-komplexek által katalizált HCO<sub>3</sub>-hidrogénezést.* E folyamat termékét, a formiát iont kiterjedten alkalmazzák a H-átviteli redukciókban, de az *izo*propanolt is széleskörűen használják H-donorként. Célul tűztük ki *telítetlen vegyületek redukciójának tanulmányozását vizes-szerves kétfázisú rendszerekben (illetve olyan folyadékelegyekben, melynek egyik komponense a víz) különböző hidrogén donorok alkalmazásával.* 

#### 4.3.1. Nitrilek hidratálása

(a K20 és K25 közlemény alapján)

Az irodalomból ismert, hogy a  $[(\eta^6-arén)RuCl_2(L)]$  (arén= C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>, C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>; L = pta, (pta-Bn)Cl) komplexek katalizálják a nitrilek vizes közegű szelektív hidratálását 25-100°C közötti hőmérsékleteken [107, 175]. Hasonló kísérleteket végeztünk a  $[(\eta^6-C_{10}H_{14})RuCl_2(pta)]$  és  $[(\eta^6-C_{10}H_{14})RuCl_2(pta-Bn)]Cl$  komplexekkel, de eltérően az irodalmi példáktól az oldatok szabad pta-t vagy (pta-Bn)Cl-t is tartalmaztak. Terjedelmi korlátok miatt csak néhány, a benzonitril hidratálására vonatkozó kísérlet eredményét mutatom be a *4.3.1.a. táblázatban*. A konverziókat úgy határoztuk meg, hogy a reakcióelegyből vett mintát diklórmetánnal extraháltuk, és azt gázkromatográfiásan elemeztük. Az "in situ", módon kialakított komplexek hatékonysága nagyobb, mint a szilárd formában bemért  $[(\eta^6-C_{10}H_{14})RuCl_2(pta-Bn)]Cl$  komplexé (v.ö. *4.3.1.a. táblázat* 1. és 4. sor), és közel 100%-os az átalakulás mértéke, ha a  $[(pta-Bn)^+]/[Ru]=3$  arány érvényesül (ld. 3. és 6. sor).

**4.3.1.a.** táblázat Benzonitril hidratálása: a [ $\{(\eta^6-C_{10}H_{14})RuCl_2\}_2$ ] és (pta-Bn)Cl reakciójában képződő "in situ" és a [ $(\eta^6-C_{10}H_{14})RuCl_2(pta-Bn)$ ]Cl katalizátor hatékonyságának összehasonlítása különböző [(pta-Bn)<sup>+</sup>]/[Ru] arány esetén [K 20]



Sorszám	Ru(II)-katalizátor	$[(\text{pta-Bn})^+]/[\text{Ru}]$	konverzió*, % (TOF, h <sup>-1</sup> )
1	$[(\eta^{6}-C_{10}H_{14})RuCl_{2}]_{2} + 2 (pta-Bn)Cl$	1:1	65 (13,0)
2	$[(\eta^{6}\text{-}C_{10}H_{14})RuCl_{2}]_{2} + 4 \text{ (pta-Bn)Cl}$	2:1	95 (19,0)
3	$[(\eta^6-C_{10}H_{14})RuCl_2]_2 + 6 \text{ (pta-Bn)Cl}$	3:1	99 (19,8)
4	$[(\eta^6\text{-}C_{10}H_{14})RuCl_2(pta\text{-}Bn)]Cl$	1:1	23 (4,6)
5	$[(\eta^6\text{-}C_{10}H_{14})RuCl_2(pta\text{-}Bn)]Cl + (pta\text{-}Bn)Cl$	2:1	86 (17,2)
6	$[(\eta^6\text{-}C_{10}H_{14})RuCl_2(pta\text{-}Bn)]Cl + 2 (pta\text{-}Bn)Cl$	3:1	98 (19,6)

Reakciókörülmények: n<sub>benzonitril</sub> =1 mmol, 5 mol% Ru, V<sub>víz</sub> =3 ml, T = 100°C, t =1h, \* GC analízis

A *cisz*-[RuCl<sub>2</sub>(dmso)<sub>4</sub>] nem katalizálja a hidratálást, és nincs átalakulás szulfonált trifenilfoszfinok jelenlétében sem (4.3.1.b. táblázat 8-9. sorok) [K20]. Két ekvivalens P= pta, (pta-Bn)Cl jelenlétében azonban a *cisz-cisz-transz*-[RuCl<sub>2</sub>(dmso)<sub>2</sub>(P)<sub>2</sub>] komplexeknél aktívabb katalizátorok jönnek létre (v.ö. a 4.3.1.b. táblázat 1-2. és 3-4. sorát).

4.3.1.b. táblázat Benzonitril hidratálása vízoldható foszfint tartalmazó Ru(II)-katalizátorokkal ([K20] és [K25])

Sorszám	katalizátor	konverzió* (%)			
		1 h	2 h	3 h	
1	$[RuCl_2(dmso)_2(pta)_2]$	0	13	46	
2	$[RuCl_2(dmso)_4] + 2 pta$	20	43	62	
3	[RuCl <sub>2</sub> (dmso) <sub>2</sub> (pta-Bn) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub>	15	34	62	
4	$[RuCl_2(dmso)_4] + 2 (pta-Bn)Cl$	75	90	95	
5	$[RuCl_2(dmso)_4] + 3 (pta-Bn)Cl$	99	99	100	
6	$[RuCl_2(dmso)_4] + 3 pta$	45	78	93	
7	$[RuCl_2(dmso)_4] + 3 (pta-Me)CF_3SO_3$	16	36	78	
8	$[RuCl_2(dmso)_4] + 3 mtppms-Na$	0	0	0	
9	$[RuCl_2(dmso)_4] + 3 mtppts-Na_3$	0	0	0	
10	transz-[RuCl <sub>2</sub> (pta) <sub>4</sub> ]	32	65	80	
11	transz-[RuCl <sub>2</sub> (pta) <sub>4</sub> ]+(pta-Bn)Cl	94	95	98	
12	$[RuCl_2(H_2O)(pta)_3]$	29	65	80	
13	[RuCl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)(pta) <sub>3</sub> ]+pta	43	91	99	
14	[RuCl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)(pta) <sub>3</sub> ]+(pta-Bn)Cl	90	94	98	
15	$[\{\operatorname{Ru}(\operatorname{pta})_3\}_2(\mu-\operatorname{Cl})_3]\operatorname{Cl}$	81	84	89	
16	$[{Ru(pta)_3}_2(\mu-Cl)_3]Cl+2pta$	96	98	89	
17	$[{Ru(pta)_3}_2(\mu-Cl)_3]Cl+2(pta-Bn)Cl$	99	99	99	

Reakciókörülmények: n<sub>benzonitril</sub> =1 mmol, 5 mol% Ru, V<sub>víz</sub> =3 ml, T = 100°C, t =1h, \*GC analízis

Legnagyobb aktivitást akkor tapasztaltunk, amikor a *cisz*-[RuCl<sub>2</sub>(dmso)<sub>4</sub>] és 3 ekvivalensnyi (pta-Bn)Cl vizes oldatát használtuk katalizátorként (a foszfint pta-ra, illetve annak N-

A benzonitril átalakításában legeredményesebbnek talált "in situ" katalizátorokkal ([RuCl<sub>2</sub>(dmso)<sub>4</sub>] + 3 (pta-Bn)Cl, illetve [( $\eta^6$ -C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>)RuCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> + 6 (pta-Bn)Cl) többféle nitrilt hidratáltunk vizes oldatban, és ugyanezeket a méréseket elvégeztük az irodalomban [107] hatásosnak leírt [( $\eta^6$ -C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>)RuCl<sub>2</sub>(pta-Bn)]Cl alkalmazásával is. Az eredményeket összefoglaló *4.3.1.c. táblázatban* a gázkromatográfiás módszerrel meghatározott konverziók melletti kerek zárójelben a dietil-éteres extrakcióval izolált termékek hozamát tüntettem fel. Előfordult az is, hogy a reakcióelegy lehűtésekor a termék szilárd formában kivált a vizes oldatból. A kapcsos zárójelekben azok a hozamok szerepelnek, melyeket a kiszűrt termékek tömegéből számítottam. Ezek akkor közelítik meg az éteres extrahálásból származókat, ha az amidnak igen kicsi a vízoldékonysága szobahőmérsékleten [K20].

4.3.1.c. táblázat Nitrilek hidratálása {[RuCl <sub>2</sub> (dmso) <sub>4</sub> ] + 3 (pta-Bn)Cl} és {[ $(\eta^6-C_{10}H_{14})RuCl_2$ ] <sub>2</sub> + 6 (pta-Bn)Cl}
összetételű "in situ", valamint [(n <sup>6</sup> -C10H14)RuCl2(pta-Bn)]Cl katalizátorok vizes oldataival ([K20])

		[RuCl <sub>2</sub> (dmso) <sub>4</sub> ]	$[(\eta^6 - C_{10}H_{14})RuCl_2]_2$	$[(\eta^{6}-C_{10}H_{14})RuCl_{2}P]$
Sor-	Nitril	+ 3 (pta-Bn)Cl	+ 6 (pta-Bn)Cl	P= (pta-Bn)Cl
szám		[Ru]:[P]=1:3	[Ru]:[P]= 1 : 3	[Ru]:[P]=1:1
1	Benzonitril	99 (90) {42}	99 (80) {18}	23
2	4-Metil-benzonitril	99 (65) {64}	98 (91) {49}	25
3	4-Klorofenil-acetonitril	98 {56}	96 {51}	43
4	4-Kloro-benzonitril	98 (86) {59}	98 (68) {60}	98
5	4-(Trifluorometil)benzonitril	95 (72) {47}	90 (47) {43}	89
6	3-Fenil-propionitril	97 (90) {16}	98 (93) {27}	26
7	1,3-Diciano-benzol	99 {91}	99 {99}	99
8	1,4-Diciano-benzol	99 {99}	99 {99}	99
9	4-Nitro-benzonitril	98 {77}	98 {49}	99
10	3-Piridinkarbonitril	99	95	96
11	4-Piridinkarbonitril	99	97	99
12	2-Piridinkarbonitril	10	20	0
13	Propionitril	95	85	13
14	<i>n</i> -Butironitril	92	82	7
15	<i>i</i> -Butironitril	97	92	10
16	Acetonitril	0	0	0

Reakciókörülmények: n<sub>benzonitril</sub> =1 mmol, 5 mol% Ru, V<sub>víz</sub> =3 ml, T = 100°C, t =1h.

A vízben jól oldódó acetonitril hidratálódását a komplexek egyike sem katalizálja, amit a szubsztrátum és a Ru-ion közötti erős koordinációs kötéssel magyarázunk. A 2piridinkarbonitril is csak kis mértékben alakul át, mert a képződő amid kelátként kapcsolódva a Ru(II)-ionhoz gátolja az újabb szubsztrátum fémionhoz való koordinálódását. A  $[RuCl_2(dmso)_4] + 3$  (pta-Bn)Cl katalizátorral végzett reakciókban –két kivételtől eltekintve–90%-nál nagyobb, legtöbb esetben 97-99%-os konverziót határoztunk meg gázkromatográfiás mérések révén. A t=1h reakcióidők alatt a  $[(\eta^6-C_{10}H_{14})RuCl_2]_2+6$  (pta-Bn)Cl katalizátor teljesítménye ugyan néhány esetben 1-2%-kal gyengébb, de mindig felülmúlja a  $[(\eta^6-C_{10}H_{14})RuCl(pta-Bn)]Cl$  katalizátor esetén mért átalakulási fokokat. A levegőn és inert atmoszférában végzett kísérletek konverzióiban nem volt eltérés, ami azzal magyarázható, hogy sem a Ru-prekuzorok, sem a (pta-Bn)Cl nem oxigénérzékeny.

A katalizátor ismételt felhasználhatóságát is tanulmányoztuk: a [RuCl<sub>2</sub>(dmso)<sub>4</sub>] és 3 ekv. (pta-Bn)Cl vizes oldatát 1mmol szubsztrátummal 1 órán keresztül forraltuk, majd az oldat lehűtésekor kivált benzamidot kiszűrtük. Újabb 1-1 mmol benzonitril adagokkal megismételtük ezeket a műveleteket, és még a 6. ciklus végén is 95%-os konverziót kaptunk a gázkromatográfiás mérés alapján.

Ugyanilyen körülmények között sikerrel hidratáltuk a glikozil cianidokat is: a DE Szerves Kémiai Tanszék kutatóival együttműködve igazoltuk, hogy az *O*-acetil-, *O*-benzil, *O*-benzoil védőcsoportokkal ellátott szubsztrátumok *C*-glikozil formamidokká alakíthatók igen jó hozammal [176].

# 4.3.2. Szorbinsav szelektív hidrogénezése Rh(I)-foszfin komplexekkel (a K16 közlemény alapján)

A 2.1.2. fejezetben a víz szerepének egy speciális esetéről tettem említést: a benzolban oldott 3,8-nonadiénsav [RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] által katalizált, 1 bar nyomáson végzett hidrogénezésekor 3-nonénsavat, a benzolos fázissal azonos térfogatú víz jelenlétében pedig 8-nonénsavat jelölték meg a reakció főtermékeként [36]. *Vajon ez a jelenség csak az izolált, avagy a konjugált kettős kötéseket tartalmazó savakra is vonatkozik?* Az élelmiszeriparban alkalmazott szorbinsavat (*transz*-hexa-2,4-diénsav) választottuk szubsztrátumként, amelynek félig redukált termékei ugyancsak ipari fontosságúak (pl. kozmetikai ipar). A szubsztrátumot vízoldható Ru(II)-foszfin komplexek [177], ill. [RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] jelenlétében is hidrogénezték. Az utóbbi katalizátorral 3 bar H<sub>2</sub> nyomáson az acetonban oldott szorbinsavból kizárólag hexánsavat kaptak [178]. Ugyanezt a Rh(I)-komplexet és atmoszférikus H<sub>2</sub>-nyomást alkalmazva a *42. sémán* feltüntetett vegyületeket mutattuk ki.



42. séma Etilacetátban oldott szorbinsav [RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] által katalizált hidrogénezésének termékei (p/H<sub>2</sub>/= 1 bar)

A 25-70°C hőmérsékleteken végzett, 1 óra időtartamú reakciókban mindig a *transz*-hex-2énsav a fő termék, de részaránya 40 °C-on a legnagyobb. Ugyanezen a hőmérsékleten, de p=10 bar nyomáson azonban már főként hexánsav képződik (*4.3.2. táblázat* 1. és 2. sora). E vegyületnek a termékek közötti részaránya a külön fázisként jelenlevő víz ( $V_{víz}$ : $V_{EtOAc}$ =1:1) hatására növekszik, de párhuzamosan csökken a konverzió (v.ö. *4.3.2. táblázat* 1 és 3. sor).

4.3.2. táblázat A szorbinsav, illetve K-szorbát [RhCl(P)<sub>3</sub>] (P=PPh<sub>3</sub>, mtppms-Na) által katalizált egy- és kétfázisú hidrogénezése atmoszférikus nyomáson [K16]

Sor-	V AI	azuhaztrótura	konverzió		termékek (%)		
szám	$\mathbf{v}_{viz}$ / $\mathbf{v}_{EtOAc}$	szubsztratum	(%)	tr-hex-2-énsav	tr-hex-3-énsav	hexánsav	
			[Rh]=[Rł	nCl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]			
1	0:1	szorbinsav	51	36	1	14	
2	0:1	szorbinsav*	52	12	1	39	
3	1:1	szorbinsav	20	8	1	11	
4	1:1	K-szorbát	0	0	0	0	
			[Rh]=[RhCl(	( <i>m</i> tppms-Na) <sub>3</sub> ]			
5	1:0	K-szorbát	50	35	2	13	
6	1:1	szorbinsav	90	79	3	8	

Körülmények:  $n_{Rh}=0,01 \text{ mmol}$ ,  $V_{viz}=V_{EtOAc}=5 \text{ ml}$ , T=40 °C, t=1 h, [szubsz.]/[Rh]=18, \*p(H<sub>2</sub>)=10 bar

A hidrofil és hidrofób Ru(II)-foszfin komplexek katalitikus sajátságainak összehasonlításához [RhCl(*m*tppms)<sub>3</sub>] katalizátorral is végeztünk méréseket: a szorbinsav vízoldékonysága kicsi, ezért K-sóját hidrogéneztük. A vízben mért konverzió, valamint termékarány gyakorlatilag megegyezett azokkal az értékekkel, melyeket az etilacetátban oldott szorbinsav [RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] által katalizált hidrogénezésekor kaptunk (v.ö. *4.3.2. táblázat* 1 és 5. sor). Ez azt mutatja, hogy homogén oldatokban a szulfonálás nem változtatja meg a katalizátor hatékonyságát. A szulfonált trifenilfoszfin ligandumú komplexekkel végzett katalitikus reakciók esetében ez az első (és máig egyetlen) egyértelmű összehasonlítás a ligandum szulfonálásának hatására vonatkozóan.

A vízben oldott K-szorbát nem redukálódik, amikor a  $[RhCl(PPh_3)_3]$  etilacetátos oldatával keverjük H<sub>2</sub> atmoszférában (*4.3.2. táblázat* 4. sor). A vízben gyakorlatilag oldhatatlan  $[RhCl(PPh_3)_3]$  ui. nem képes kapcsolatba lépni a kizárólag vízben oldódó K-szorbáttal. Ezzel ellentétben: a szorbinsav etilacetátos oldatát a  $[RhCl(mtppms-Na)_3]$  vizes

oldatával keverve ugyanilyen H<sub>2</sub> nyomáson (a szubsztrátum részlegesen beoldódik a vizes fázisba) mind a konverzió, mind a *transz*-hex-2-énsavra vonatkozó szelektivitás jelentős növekedést mutat az egyfázisú rendszerekhez képest (v. ö. *4.3.2. táblázat* 1, 5 és 6. sor). A 8. *ábra* baloldali grafikonja jelzi, hogy a vizes-szerves kétfázisú rendszerben is T=40°C-on legnagyobb a szelektivitás a *transz*-hex-2-énsavra vonatkozóan. A jobboldali grafikon szerint T=40°C-on a reakció 40. percében a szorbinsavnak csaknem teljes elfogyása mellett 78% *transz*-hex-2-énsav képződik.



8. ábra Szorbinsav [RhCl(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>] által katalizált, kétfázisú hidrogénezése a) különböző hőmérsékleteken (t=1h); b) különböző időpontokban (T=40°C). Körülmények: n<sub>Rh</sub>=0,01 mmol, [szubszt.]/[Rh] = 18, V<sub>viz</sub>=V<sub>EtOAc</sub> = 5 ml, p(H<sub>2</sub>) = 1 bar; konverzió (◆) *transz*-hex-2-énsav(▲), *transz*-hex-3-énsav (**x**) hexánsav (●).

A félig telített termékre vonatkozó jelentős szelektivitás magyarázata az lehet, hogy a képződő *transz*-hex-2-énsav átoldódik a szerves fázisba, és ott átmeneti védelmet talál a további hidrogénezéssel szemben mindaddig, amíg a sokkal reaktívabb szorbinsav el nem fogy.

4.3.3. Allilvegyületek izomerizálása és redukciója homogén és heterogenizált katalizátorokkal

# 4.3.3.1. Allilbenzol izomerizálása tercier foszfinok Ru(II)-, Rh(I)- és Ir(I)-komplexeivel (a K5 közlemény alapján)

Az előző fejezetben összehasonlítottam a [RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] és a [RhCl(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>] hidrogénező aktivitását, és ugyanerre törekedtem az allilbenzolok átalakításában mutatott hatékonyságukkal kapcsolatban is. Ahogyan az *5. sémán* már bemutattam, a [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], a [RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] és a [IrCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] komplexek -bár különböző mértékben- de katalizálják az allilbenzolok kettős kötésének vándorlását [43]. Tekintve, hogy ezek a komplexek a termékkel azonos fázisban vannak, elválasztásuk nehézkes. Ezért vetődött fel, hogy a felsorolt

vegyületek, valamint vízoldható analógjaik szol-gél módszerrel heterogenizált változatait, illetve a vízoldható komplexek vizes oldatát alkalmazzuk katalizátorként.

A [RuCl<sub>2</sub>(P)<sub>3</sub>], a [RhCl(P)<sub>3</sub>] és a [IrCl(CO)(P)<sub>2</sub>] (PPh<sub>3</sub>, *m*tppms-Na) komplexek szolgél módszerrel [46] heterogenizált változatait a frissen desztillált allilbenzollal 120 °C-on reagáltattuk N<sub>2</sub> atmoszférában, és az időnként vett folyadékmintákat gázkromatográfiás módszerrel elemeztük. A katalizátor ismételt felhasználása előtt dekantáltuk a folyadékot, és atomabszorpciós módszerrel meghatároztuk annak fémtartalmát a kioldódás kvantitatív jellemzéséhez. A szilárd maradékot pedig diklórmetánnal forraltuk, szonikáltuk, majd több óráig szárítottuk.

Az atomabszorpciós mérések alapján a komplexek a katalitikus reakció során nem kerülnek az oldatba, de a 4.3.3.1. táblázat adatai szerint a  $[{Ru(mtppms-Na)_2}_2(\mu-Cl)_2]$ -t tartalmazó kivételével az aktivitásuk az ismételt felhasználáskor egyre csökken.

4.3.3.1. táblázat Szol-gél módszerrel heterogenizált [RuCl<sub>2</sub>(P)<sub>3</sub>], [RhCl(P)<sub>3</sub>] és [IrCl(CO)(P)<sub>2</sub>] katalitikus aktivitásai (P= PPh<sub>3</sub>, mtppms-Na) [K5]

katalizátor 120 °C + ↓					
Katalizátor	$\mathbf{v}_0$	K	onverzió (	%)	TOF*
Katalizatoi	-1 -1 (mmol min )	1.ciklus	2.ciklus	3.ciklus	$(h^{-1})$
[RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	4,27	99	86	74	1691
[RhCl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]**	1,55	32	10	6	596
[Ir(CO)Cl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	0,45	18	9	8	291
$[{Ru(mtppms-Na)_2}_2(\mu-Cl)_2]$	3,86	97	97	95	1150
[RhCl( <i>m</i> tppms-Na) <sub>3</sub> ]**	0,68	47	38	20	265
[Ir(CO)Cl( <i>m</i> tppms-Na) <sub>2</sub> ]	1,58	31	10	8	612

Körülmények: n<sub>komplex</sub>=0,05mmol, V<sub>allilbenzol</sub>= 2 cm<sup>3</sup>, T=120°C, t=1h, \*az első 10 percre vonatkozóan, \*\*színváltozás a felületen

Az allilbenzol fogyásának kezdeti sebességét (v<sub>0</sub>) a reakcióelegyből 1-5 percenként vett (befagyasztott) minták gázkormatográfiás adatai alapján határoztuk meg. A [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] az első ciklusban 1 óra alatt csaknem teljes mértékben átalakítja az allilbenzolt (a *transz*- és a *cisz*-propenilbenzol aránya: 9:1). A következő ciklusokban észlelt hatékonyság csökkenést azzal értelmezzük, hogy a két ciklus közötti szonikálás ellenére sem szabadulnak fel a pórusok. Ennek következtében a szubsztrátum nem tud kapcsolatba lépni az ott (feltehetően H-hidak révén) rögzített katalizátorral.

A pórusokba zárt [RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] egy része a katalitikus reakció folyamán fémmé redukálódhat, amire a szilárd felület szürküléséből, feketedéséből következtettünk. Ugyanezt a jelenséget figyeltük meg a heterogenizált [RhCl(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>] katalizátor esetén is. A rögzített [IrCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] alkalmazásakor csak az első tíz percben észleltünk izomerizációt, de az újabb felhasználáskor az előző ciklushoz hasonló aktivitást mutatott a katalizátor (a ciklusok közötti szonikálás szabaddá tette a pórusok egy részét). Bár a heterogenizált [Ir(CO)Cl(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>] aktivitása az első ciklusban nagyobb, de a következő ciklusokban nincs különbség a hidrofíl és hidrofób katalizátor teljesítményében. A heterogenizált [ $Ru(mtppms-Na)_2$ ]<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>] használata a legelőnyösebb, mert az aktivitása alig marad el a heterogenizált [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]-étól, a hatékonyságát azonban több cikluson keresztül is megőrzi.

Vizes-szerves kétfázisú rendszerekben is vizsgáltuk az allilbenzol izomerizációját [179]. A [RhCl(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>] vizes oldatát használva a katalizátor bomlására utaló színváltozást észleltünk a *9. ábránál* jelzett körülmények között. A [RuCl<sub>2</sub>(pta)<sub>4</sub>] egyáltalán nem, a [RuCl<sub>3</sub>(NO)(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>] pedig sokkal kevésbé segítette elő az izomerizációt, mint [{RuCl(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>]. Ezért ennek az utóbbi komplexnek az aktivitását vizsgáltuk nemcsak vízben, de különböző kémhatású (pH=1-8), 0,2 M-os foszfát pufferoldatokban is. A 2 órás reakcióidőhöz tartozó konverziókat (gyakorlatilag megegyeznek a *transz*-propenilbenzol képződésének mértékeivel, mert a *cisz*-propenilbenzol csak nyomnyi mennyiségben mutatható ki) a vizes oldat pH-jának függvényében tüntettem fel (*9. ábra*).



9. ábra Az allilbenzol izomerizálása a [{Ru(mtppms-Na)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub>] különböző pH-jú vizes oldataival ([Ru]= 2 10<sup>-3</sup> M, V(puffer oldat)= 5 ml, n<sub>szubsz</sub>=2,5 10<sup>-3</sup> mol, T =80°C, t=2h)

A változást az ugyanezen az ábrán látható  $\pi$ -allil mechanizmus alapján értelmezhetjük. A  $\pi$ allil részecske kialakulásához a kloridion koordinációs szférából való távozása mellett  $\beta$ - hidrogén absztrakció is szükséges, és az utóbbi folyamatot az erősen savas közeg gátolja. A köztitermék továbbalakulása (a Cl<sup>-</sup> újbóli koordinációján túl) viszont protont igényel, ezért csökkenhet le a reakciósebesség már a közel semleges oldatokban is.

A pH szerepét az allilalkoholok izomerizálási reakcióiban is felismertük, és arra nézve is bizonyítékokat szolgáltattunk, hogy a pH állandósítására használt pufferek összetevői hozzájárulhatnak a sajátos pH-függéshez (ld. *4.3.3.2. fejezet*). Ilyen irányú vizsgálatokat az allilbenzolok átalakításával kapcsolatban nem végeztünk, de hasonló jelenség nem zárható ki ebben az esetben sem.

### 4.3.3.2. Allilalkoholok izomerizálása és redukciója vízoldható Ru-komplexekkel (a K15, K17, K18 és K24 közlemények alapján)

Mint az előző fejezetben bemutattam, az allilbenzol izomerizációját a  $[RuCl_2(pta)_4]$  nem, de a  $[{RuCl(mtppms-Na)_2}_2(\mu-Cl)_2]$  jó hatásfokkal katalizálja. Hasonló következtetésre jutottunk akkor is, amikor ugyanezeket a komplexeket az allilalkoholok átalakulásában alkalmaztuk katalizátorként a *43. sémán* feltüntetett körülmények között.

$$\overset{OH}{\swarrow}_{R} \xrightarrow{\text{Ru(II)-komplex, viz}} \overset{O}{\swarrow}_{R}$$

43. séma Allilalkoholok redox izomerizációja telített ketonokká

Kizárólag H-forrás jelenlétében katalizálják а folyamatot а cisz, cisz, transz-[RuCl<sub>2</sub>(dmso)<sub>2</sub>(P)<sub>2</sub>] (P= pta, (pta-Me)CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, (pta-Bn)Cl) komplexek. Meglepő, hogy a *cisz*-[RuCl<sub>2</sub>(dmso)<sub>4</sub>] aktívabb és szelektívebb is: 1 bar H<sub>2</sub> nyomáson az 1-oktén-3-olból 92% oktán-3-on és 2% oktán-3-ol képződik. Csak keton képződik (98%) azonban akkor, ha ugyanezt a katalizátort HCOO<sup>-</sup>, mint H-donor jelenlétében alkalmazzuk. A szelektivitás azonos, de a konverzió kb. huszadára csökken, ha a transz-[RuCl<sub>2</sub>(pta)<sub>4</sub>]-t használjuk katalizátorként. A *cisz, cisz, transz*-[RuCl<sub>2</sub>(dmso)<sub>2</sub>(P)<sub>2</sub>] (P= pta, (pta-Me)CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, (pta-Bn)Cl) komplexek aktivitása pedig 40-60%-a a cisz-[RuCl<sub>2</sub>(dmso)<sub>4</sub>]-énak, és az oktán-3-on mellett (kisebb mértékben) oktán-3-ol is képződik (10. ábra).

A *cisz*-[RuCl<sub>2</sub>(dmso)<sub>4</sub>] vizes oldatának ismételt felhasználhatóságát oly módon vizsgáltuk, hogy az 1-oktén-3-ol teljes átalakulása után elválasztottuk azt a szerves fázistól, és újabb, az előzővel azonos mennyiségű szubsztrátum toluolos oldatát adtunk hozzá. Az első ciklusban észlelt 100% -os helyett a másodikban 36%-os, míg a harmadikban már csak 4%-os
oktán-3-on képződést mértünk. Ennek okát kutatva vizsgáltuk a vizes oldat <sup>1</sup>H NMR spektrumának hidridrégióját, de csak azt a két széles, rosszul azonosítható hidridjelet láttuk, ami a *cisz*-[RuCl<sub>2</sub>(dmso)<sub>4</sub>] és HCOONa vizes oldatára jellemző.



10. ábra Az 1-oktén-3-ol izomerizációja és redukciója *cisz*-[RuCl<sub>2</sub>(dmso)<sub>4</sub>] (1), *cisz*,*cisz*,*transz*-[RuCl<sub>2</sub>(dmso)<sub>2</sub>(P)<sub>2</sub>] (P= pta, **2**; (pta-Me)CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, **3**; (pta-Bn)Cl, **4**) és *transz*-[RuCl<sub>2</sub>(pta)<sub>4</sub>] (**5**) katalizátorokkal Na-formiát hatására [K18] (n<sub>Ru</sub>=0,01 mmol; n<sub>1-oktén-3-ol</sub>= n<sub>HCOONa</sub>=0.50 mmol, 3 ml víz/1ml toluol, T = 80 °C,  $t = 1h; \Leftrightarrow konverzió, \Rightarrow keton, \Rightarrow alkohol)$ 

A *cisz*-[RuCl<sub>2</sub>(dmso)<sub>4</sub>] nemcsak az 1-oktén-3-olt, de az 1-heptén-3-olt és az 1-hexén-3-olt is ugyanolyan aktivitással izomerizálja, míg az 1-pentán-3-olból csak 69%-os konverzióval képződött a megfelelő keton a *10. ábránál* feltüntetett körülmények között.

A [{RuCl(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>] H-donor távollétében is képes az allilalkoholokat a megfelelő ketonná alakítani. Ugyanez mondható el a spanyol együttműködő partnereink által előállított, *44. sémán* látható komplexekről is.



44. séma Vízoldható foszfinokat tartalmazó Ru(II)-komplexek allilalkoholok redox izomerizációjához

A  $[CpRuCl(mtppms-Na)_2]$ ,  $[CpRu(CO)(mtppms-Na)_2]$  [121],  $[CpRuCl(pta-Me)_2](OTf)_2$  $[CpRu(H_2O)(pta-Me)_2](OTf)_3$  [122]  $(Cp = ciklopentadienil, OTf = OSO_2CF_3)$  és a  $[\{RuCl(C=C=CPh_2)(mtppms-Na)_2\}_2(\mu-Cl)_2] [121] katalizátorok 0,005-0,01 mmólnyi mennyiségeit vízben (vagy különböző pH-jú 0,2 M Na-foszfát pufferoldatokban) oldottuk, és többnyire 1 mmol allilalkohollal intenzíven kevertük T = 20-80 °C-on. A termék minden esetben a megfelelő telített keton volt. Az okt-1-én-3-ol redox izomerizációja [CpRuCl(mtppms-Na)_2] jelenlétében már szobahőmérsékleten is lejátszódik, de a [{RuCl(C=C=CPh_2)(mtppms-Na)_2}_2(\mu-Cl)_2] és a [{RuCl(mtppms-Na)_2}_2(\mu-Cl)_2] által katalizált átalakulás T<40 °C-on igen lassú.$ 

A konverzió függ a vizes oldatok pH-jától: pl. a 4.3.3.2.a. táblázatnál feltüntetett körülmények mellett az 1-oktén-3-ol [{RuCl(C=C=CPh<sub>2</sub>)(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>] által katalizált izomerizációjának konverziója pH=2,2 oldatban 51%-os, pH=4 oldatban 97%-os, pH=5 oldatban 100%-os, pH=7 oldatban azonban csak 17%-os. A [{RuCl(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>] által katalizált rendszerben azonban csak kisebb mértékű pH-függést észleltünk [K15].

A Cp-tartalmú Ru-komplexek is eltérően reagálnak [K17]: míg a [CpRuCl(pta-Me)<sub>2</sub>](OTf)<sub>2</sub> által katalizált reakció éles maximumot mutat pH~4,7 oldatban (*11. ábra/a*: a jelenség értelmezésére később visszatérek), addig a [CpRuCl(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>] által katalizált reakció konverziója monoton csökken a pH=2-7 tartományban (*11. ábra/b*).



11. ábra Az 1-oktén-3-ol [RuClCp(pta-Me)<sub>2</sub>](OTf)<sub>2</sub>, (a) illetve [CpRuCl(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>] (b) által katalizált izomerizációjának pH-függése V= 3ml 0,1M foszfát puffer, T=80°C; I./  $n_{Ru}$ = 0,014 mmol, [S]/[Ru]= 71, t=2h; II./  $n_{Ru}$ = 0,0045 mmol, [S]/[Ru]= 253, t=0,5h.

Az egyes katalizátorokra optimalizált pH-jú oldatokban nemcsak az 1-oktén-3-ol, de rövidebb szénláncú homológjai izomerizációját is tanulmányoztuk. Az adatok összehasonlítását az eltérő reakciókörülmények (pH, hőmérséklet) nehezítik, de megállapítható, hogy a komplexek jó hatásfokkal katalizálják az allilalkoholok ketonokká való átalakulását (*4.3.3.2.a. táblázat*: a feltüntetett konverziók 1 órás reakcióidőkhöz tartoznak, azaz a számértékük megegyezik a TOF értékével).

-72-

	Konverzió, %				
Szubsztrátum	$[\{RuCl(P)_2\}_2(\mu\text{-}Cl)_2]^a$	$[{RuCl(C=C=CPh_2)(P)_2}_2(\mu-Cl)_2]^b$	$[CpRuCl(P)_2]^c$		
1-Propén-3-ol	10	55	100		
1-Butén-3-ol	100	88	98		
1-Pentén-3-ol	90	93	98		
1-Hexén-3-ol	96	99	99		
1-Heptén-3-ol	36	99	97		
1-Oktén-3-ol	39	100	100		

4.3.3.2.a. táblázat Allilalkoholok redox izomerizációja [{RuCl(P)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub>], [{RuCl(C=C=CPh<sub>2</sub>)(P)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub>]
 és [CpRuCl(P)<sub>2</sub>] katalizátorokkal (P= *m*tppms-Na) [K15]

Körülmények:  $n_{Ru}$ =0,01 mmol,  $n_{szubsztrátum}$ =1,0 mmol, t=1 h, 3 ml 0,1 M foszfát puffer; a) T=50 °C, pH = 7,0; b) T=80 °C, pH = 5,0; c) T=80 °C, pH = 4,0.

A [CpRuCl(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>] aktivitása gyakorlatilag nem függ az allilalkohol anyagi minőségétől, de a másik két komplex a hosszabb szénláncú homológokhoz képest kevésbé katalizálja a vízoldható 1-propén-3-ol átalakulását. Ez a szubsztrátum abban is különbözik a többitől, hogy aldehiddé alakul át, amiből a Ru(II)-ionok CO-t képesek elvonni. Az 1-propén-3-ol és a [{RuCl(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>] reakcióelegyének szárazra párolása után kapott szilárd anyag IR-spektrumában észlelhető v<sub>CO</sub>= 1923 cm<sup>-1</sup> jel utal arra, hogy a kiindulási komplex kisebb aktivitású Ru-karbonil komplexszé alakulhatott át.

A koordinált CO retardáló hatására utal a  $[CpRu(CO)(mtppms-Na)_2]^+$  és a  $[CpRuCl(mtppms-Na)_2]$  katalitikus aktivitásának összehasonlítása is. Míg az utóbbi komplex 50°C-on félóra alatt 91%-os konverzióval izomerizálja az 1-oktén-3-olt, addig a Ru-karbonil komplex ötször ennyi idő, 2,5 óra alatt is csak a szubsztrátum negyedét (a 1-heptén-3-ol 38%-t, a 1-hexén-3-ol és 1-pentén-3-ol 20-20%-t) alakítja át. Érdemes megjegyezni, hogy a  $[CpRuCl(mtppms-Na)_2]$  vizes oldata meglehetősen stabilis: 40°C-on csak négy nap múlva figyelhető meg új jel a <sup>31</sup>P NMR spektrumában. Napokig változatlan a spektrum CO atmoszférában, és a  $[CpRu(CO)(mtppms-Na)_2]^+$  csak AgOTf jelenlétében alakul ki [K15].

A [CpRuCl(pta-Me)<sub>2</sub>](OTf)<sub>2</sub> vizes oldata is stabilis, de Ag-só jelenlétében [CpRu(H<sub>2</sub>O)(pta-Me)<sub>2</sub>](OTf)<sub>3</sub> képződik (44. séma). E két komplex katalitikus aktivitását a 4.3.3.2.b. táblázatban hasonlítottam össze [K17], és ugyanitt láthatók azok az adatok is, amelyek a később tárgyalt, [( $\eta^6$ -C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>)Ru( $\eta^2$ -O<sub>2</sub>CO)(pta)] által katalizált allilalkohol izomerizációkra vonatkoznak [K24]. A rövidebb szénláncú allilalkoholok konverziója kisebb, mint az 1-oktén-3-olé, és a vízben jól oldódó 1-propén-3-ol nem alakul át [CpRuCl(pta-Me)<sub>2</sub>](OTf)<sub>2</sub> jelenlétében. A [CpRuCl(pta-Me)<sub>2</sub>](OTf)<sub>2</sub> kevésbé aktív katalizátor, mint a [CpRu(H<sub>2</sub>O)(pta-Me)<sub>2</sub>](OTf)<sub>3</sub>, és az utóbbi komplex hatékonysága csaknem eléri a *4.3.3.2.a. táblázatban* bemutatott [CpRuCl(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>] komplexét.

4.3.3.2.b. táblázat Allilalkoholok redox izomerizációja [CpRuCl(pta-Me)<sub>2</sub>](OTf)<sub>2</sub>, [CpRu(H<sub>2</sub>O)( pta-Me)<sub>2</sub>](OTf)<sub>3</sub> és [(η<sup>6</sup>-C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>)Ru(η<sup>2</sup>-O<sub>2</sub>CO)(pta)] katalizátorokkal ([K17] és [K24])

	Konverzió, % (TOF, h <sup>-1</sup> )				
Szubsztrátum	[CpRuCl(pta-Me)] <sup>2+</sup>	$[CpRu(H_2O)(pta-Me)_2]^{3+}$	$[(\eta^{6}-C_{10}H_{14})Ru(\eta^{2}-O_{2}CO)(pta)]$		
	(a)	(b)	(c)		
1-Propén-3-ol	0	n. a.	24 (96)		
1-Butén-3-ol	17 (6,1)	n. a.	27 (108)		
1-Pentén-3-ol	20 (7,1)	n. a.	97 (388)		
1-Hexén-3-ol	20 (7,1)	88,5 (88,5)	93 (372)		
1-Heptén-3-ol	28 (10,0)	98,9 (98,9)	97 (388)		
1-Oktén-3-ol	50 (18,7)	94,1 (94,1)	99 (396)		

Körülmények: a) [CpRuCl(pta-Me)<sub>2</sub>](OTf)<sub>2</sub>:  $n_{szubsz.}=1$ mmol,  $n_{Ru}=0,014$  mmol, T= 80 °C, t=2 h, 3 ml 0,1 M foszfát puffer (pH = 4,75); b) [CpRu(H<sub>2</sub>O)(pta-Me)<sub>2</sub>](OTf)<sub>3</sub>:  $n_{szubsz.}=0,50$  mmol,  $n_{Ru}=0,005$  mmol, T= 80 °C, t=1 h, 1,74 ml víz; c) [( $\eta^6$ -C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>)Ru( $\eta^2$ -O<sub>2</sub>CO)(pta)]:  $n_{szubsz.}=2$  mmol,  $n_{Ru}=0,01$  mmol, T= 75 °C, t=0,5h, 3 ml víz, n.a.= nincs adat

Fontos megemlíteni, hogy a  $[CpRu(H_2O)(pta-Me)_2](OTf)_3$ -t vízben oldottuk fel, mert ha az ugyanilyen kémhatású (pH=6,5) foszfátpufferben készült oldatát használtuk az izomerizáláshoz, akkor a táblázatban feltüntetett 94%-os konverzió kb. nyolcadára, 12%-ra csökkent. Foszfát pufferoldatokban pH=3 esetén a legnagyobb az átalakulás foka (69%), ami bázikusabb oldatokban monoton csökken: pH=8,2 oldatban már csak 6%-os a konverzió.

Ezzel szemben a [CpRuCl(pta-Me)<sub>2</sub>](OTf)<sub>2</sub> legnagyobb aktivitást pH=4,75 pufferoldatban mutatott (*11. ábra*/a). Felvetődött, hogy a sajátos pH-függést az okozza, hogy a puffer összetevői koordinálódnak a Ru-ionhoz. Ezért a [CpRuCl(pta-Me)<sub>2</sub>](OTf)<sub>2</sub> katalizátorral nemcsak foszfát-, de citrátpufferben is vizsgáltuk az 1-oktén-3-ol izomerizációját. Az utóbbi puffer pH=3,7-5,7 oldataiban a konverzió monoton csökkent, azaz nyoma sincs a foszfátpufferben észlelt pH=4,75 oldatra jellemző maximumnak.

A foszfátionok koordinációjának igazolásához összehasonlítottuk a [CpRuCl(pta-Me)<sub>2</sub>](OTf)<sub>2</sub> vízben és pufferoldatban készített <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR spektrumait [K17]. Mind a szobahőmérsékleten, mind a katalitikus reakcióknál alkalmazott 80 °C-on készített spektrumok jellegzetes különbségei alapján valószínűsítjük, hogy a foszfátionok kölcsönhatnak a Ru-komplexszel (a [( $\eta^6$ -C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>)RuCl<sub>2</sub>(pta)] UV-látható spektrumainak foszfátionok hatására bekövetkező változását szintén az anionnak a Ru-ionhoz való koordinálódásával magyarázták [77 (c)]). A foszforsav pK=2,14; 7,20; 12,34 értékei [180] alapján a pH=4,5-5 tartományban (ahol a legnagyobb a [CpRuCl(pta-Me)<sub>2</sub>](OTf)<sub>2</sub> katalitikus

aktivitása) gyakorlatilag csak H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> részecske van jelen. A pH növelése azonban kedvez a HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> kialakulásának: pl. a 0,1 M-os, pH=6 pufferoldatban [HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]=5,93 mM, ami összemérhető a katalizátor 2,7-4,7 mM-os koncentrációjával. Mindezek alapján az a feltételezésünk, hogy pH=5-7 foszfátpufferekben a HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> kölcsönhat a [CpRuX(pta-Me)<sub>2</sub>](OTf)<sub>n</sub> (X=Cl, n=2; X=H<sub>2</sub>O, n=3) komplexekkel, és ennek révén csökken a katalitikus aktivitásuk.

Az 1-oktén-3-ol  $[(\eta^6-C_{10}H_{14})RuCl_2(pta)]$  által katalizált redox izomerizációját is vizsgáltuk különböző pH-jú, 0,2 M-os foszfátpufferekben 80 °C-on: a pH<8,5 oldatokban nem, csak ennél lúgosabb oldatokban képződött oktán-3-on. Ez összhangban van azokkal az irodalmi megállapításokkal, hogy a  $[(\eta^6-arén)RuCl_2(P)]$  (arén=  $C_{10}H_6$ ,  $C_{10}H_{14}$ ,  $C_6Me_6$ ; P=vízoldható foszfin) komplexek csak  $Cs_2CO_3$  jelenlétében segítik elő az allilalkoholok izomerizációit [84, 107, 115]. Kísérleteinkhez a Cs-sónál olcsóbb, könnyebben beszerezhető Na-karbonátot használtuk.

Felfigyeltünk arra, hogy az izomerizáció mértékét befolyásolja a bázis és a szubsztrátum reakciótérbe való juttatásának sorrendje [K24]. Ha az 1-oktén-3-ol akkor kerül a rendszerbe, amikor már a  $[(\eta^6-C_{10}H_{14})RuCl_2(pta)]$  narancsvörös oldata a Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> hatására citromsárgává alakul, akkor a konverzió 94%-os. Ha azonban a bázist és a szubsztrátumot fordított sorrendben vagy minimális időkülönbséggel adjuk a komplex narancsvörös oldatához, akkor kb. hetedére csökken az átalakulás mértéke T= 75 °C-on (t=1 h; n<sub>Ru</sub>=2 10<sup>-5</sup> mol; [szubsz.]/[Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>]/[Ru]= 100:2:1). A hőmérséklet csökkentése szintén kedvezőtlen, mert T<60 °C-on már igen lassan játszódik le az izomerizáció.

A  $[(\eta^6-C_{10}H_{14})RuCl_2(pta)]$  és a Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> vizes közegű reakcióját spektrofotometriás és NMR spektrometriás módszerrel is megvizsgáltuk. A  $[(\eta^6-C_{10}H_{14})RuCl_2(pta)]$  vizes oldatának <sup>31</sup>P NMR spektrumában a komplexre jellemző  $\delta$ = -35,5 ppm és a kisebb intenzitású  $\delta$ = -34,2 ppm (az utóbbi a 4.2.2.2. fejezetben tárgyalt,  $[(\eta^6-C_{10}H_{14})RuCl(H_2O)(pta)]$  +-hoz rendelhető) jelek intenzitása csökken Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> hatására. Ezzel párhuzamosan a  $[(\eta^6-C_{10}H_{14})Ru(\eta^2-O_2CO)(pta)]$  részecskének tulajdonított,  $\delta$ = -33,2 ppm (s) jel növekszik (szobahőmérsékleten 12 perc múlva csak ez a jel látható).

Amikor a szilárd formában is elkülönített karbonáto-komplex (molekulaszerkezetét a 34. sémán már bemutattam) vizes oldatát 75 °C-on kevertük 1-oktén-3-ollal, akkor már fél óra alatt 99%-os konverziót (TOF=396 h<sup>-1</sup>) mértünk úgy, hogy a kb. 10 perces indukciós periódusban csak 4-5% oktán-3-on keletkezett. A vízben nem oldódó H<sub>2</sub>C=CH-CH(OH)-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CH<sub>3</sub> (n=1-3) allilalkoholok is 93-97 %-os konverzióval alakulnak át ilyen körülmények között, de a vízoldható 1-propén-3-ol és 1-butén-3-ol esetén csak 24%-os,

illetve 27%-os konverziót mértünk. Ahogyan a *4.3.3.2.b. táblázat* mutatja a  $[(\eta^6 - C_{10}H_{14})Ru(\eta^2 - O_2CO)(pta)]$  a leghatékonyabb katalizátor az általunk használtak között.

A  $[(\eta^6-C_{10}H_{14})RuCl_2P]Cl + 2 \text{ ekv.} Na_2CO_3$  "in situ" katalizátorok aktivitása P=pta vagy (pta-Bn)Cl esetén gyakorlatilag megegyezik (4.3.3.2.c. táblázat 2-3. sor), de a katalizátorok ismételt felhasználhatóságában különbség van. Míg a  $[(\eta^6-C_{10}H_{14})RuCl_2(pta)]$ -t tartalmazó oldat még az ötödik ciklusban is megőrzi a hatékonyságát [K24], addig  $[(\eta^6-C_{10}H_{14})RuCl_2(pta-Bn)]Cl$ -t tartalmazó oldattal a második ciklusban csak 57%-os, a harmadikban 25%-os, míg a negyedikben 2%-os konverziót mértünk.

4.3.3.2.c. táblázat. A [(η<sup>6</sup>-arén)RuCl<sub>2</sub>(P)] (P=vízoldható vagy Merrifield gyantán rögzített foszfin) komplexek aktivitása az 1-oktén-3-ol vizes-szerves kétfázisú redox izomerizációjában (T= 75°C).

Sor- szám	Katalizátor	X <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Idő (h)	Oktán-3-on (%)	TOF (h <sup>-1</sup> )	Ref.
1	$[(\eta^{6}-C_{10}H_{14})Ru(\eta^{2}-O_{2}CO)(pta)]$	-	0,5	99	396	K24
2	$[(\eta^{6}-C_{10}H_{14})RuCl_{2}(pta)]$	X=Na	1	94	47	K24
3	$[(\eta^6-C_{10}H_{14})RuCl_2(pta-Bn)]Cl$	X=Na	1	96	48	*
4	$[(\eta^{6}-C_{10}H_{14})RuCl_{2}(pta-MF)]Cl^{**}$	X=Na	3	82	14	*
5	$[(\eta^{6}-C_{10}H_{14})RuCl_{2}(pta-\{MeO-Bn\})]Cl^{***}$	X=Cs	8	38	3	[84]
6	$[(\eta^{6}-C_{10}H_{14}) \operatorname{RuCl}_{2}{P(CH_{2}OH)_{3}}]$	X=Cs	2,25	100	44	[114]
7	$[(\eta^6-C_6Me_6)RuCl_2\{P(CH_2OH)_3\}]$	X=Cs	3,5	100	29	[114]
8	$[(\eta^6-C_6H_6)RuCl_2\{P(CH_2OH)_3\}]$	X=Cs	1,5	100	67	[114]
9	$[(\eta^6-C_6H_6)RuCl_2(pta-Me)]Cl$	X=K	24	100	8	[115]

\*nem közölt eredmények; \*\*(pta-MF)= Merrifield gyantán rögzített pta; \*\*\*(pta-{MeO-Bn}) = a pta *p*-metoxibenzil-kloriddal N-alkilezett származéka

A 4.3.3.2.c. táblázat 4. sorában feltüntettem a 36. sémán bemutatott, Merrifield-gyantán rögzített,  $[(\eta^6-C_{10}H_{14})RuCl_2(pta-MF)]^+$  jelzésű katalizátor aktivitását is. Nem meglepő, hogy a heterogenizált félszendvics Ru(II)-komplex által katalizált izomerizáció konverziója csak 3 óra alatt közelíti meg az oldott komplexek 1 órai reakcióidőhöz tartozó hatékonyságát. Előnyös azonban, hogy az első 3 órában mért 82 %-os konverzió a második ciklusban 92 %-ra nő (ennek oka ismeretlen), és ez még az ötödik ciklusban is alig csökken.

A 4.3.3.2.c. táblázatban láthatók azok az irodalmi adatok is, amelyeket a leggyakrabban használt szubsztrátumnak, az 1-oktén-3-olnak a  $[(\eta^6-arén)RuCl_2(P)]$  (P=vízoldható foszfin) komplexek által katalizált reakcióiban T=75 °C-on mértek. Az összehasonlításukat megnehezíti, hogy eltérő bázisokat és szubsztrátum/katalizátor arányt alkalmaztak. A Ru-ionhoz koordinált aromás csoport minőségétől is függ az alkálifém-karbonátokkal kialakított "in situ" katalizátorok aktivitása: a  $[(\eta^6-C_6H_6)RuCl_2{P(CH_2OH)_3}]$  jelenlétében (7. sor) nagyobb a TOF, mint a  $[(\eta^6-C_{10}H_{14})RuCl_2(P)]$  komplexek esetén (az utóbbiak a foszfin minőségétől függetlenül közel azonos mértékben segítik elő az izomerizációt (v.ö. 2, 3 és 6. sor). Az általunk elsőként előállított  $[(\eta^6-C_{10}H_{14})Ru(\eta^2-$ 

O<sub>2</sub>CO)(pta)] nemcsak a leghatékonyabb, de a táblázatban szereplők között egyedi abban is, hogy bázis adagolása nélkül is alkalmazható.

A feltételezett mechanizmus szerint a komplex karbonáto-csoportja deprotonálja az allilalkoholt, és a koordinált alkoxi vegyület C=C kettős kötése is kapcsolatba lép a fémionnal a bikarbonátion távozásával egyidejűen [K24]. A Ru(II)-enol köztitermék átrendeződése révén kialakult  $\eta^3$ -oxo-allil-Ru(II) komplexnek a bikarbonátion általi protonálásakor felszabaduló vinil-alkohol telített ketonná izomerizálódik, a karbonátion ismételt koordinációjával pedig visszakapjuk az eredeti összetételű katalizátort (45. séma).



45. séma Az allilalkoholok [(η<sup>6</sup>-C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>)Ru(η<sup>2</sup>-O<sub>2</sub>CO)(pta)] által katalizált izomerizációjának javasolt mechanizmusa

Fontos megjegyezni, hogy ebben az un.  $\eta^3$ -oxo-allil mechanizmusban [109(b)] a H<sup>+</sup> koncentrációja szempontjából ellentétes igényű folyamatok játszódnak le. Az allilalkoholok enolátokká való átalakítása bázis hatására megy végbe, míg a  $\eta^3$ -oxo-allil köztitermékből a termék kihasadása proton hatására következik be. A [( $\eta^6$ -C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>)Ru( $\eta^2$ -O<sub>2</sub>CO)(pta)] karbonátliganduma alkalmas a proton közvetítésére, és a komplex közel semleges kémhatású vizes oldata (pH=7,2) esélyt adhat a lúgos közegre érzékeny allilalkoholok ketonná való átalakítására is.

## 4.3.4. A HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> hidrogénezése

(a K12 és a K13 közlemények alapján)

A 2.1.1. fejezetben már szó esett arról, hogy a  $[{Ru(mtppms-Na)_2}_2(\mu-Cl)_2]$  vizes oldata katalizálja a formiátion és a víz közötti reakciót. A reakció termékét, a HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-t akár ugyanezzel a katalizátorral [69], akár *transz*-[RuCl<sub>2</sub>(pta)<sub>4</sub>] jelenlétében [153] formiáttá lehet

hidrogénezni (2.1.2-2 egyenlet). Érdekesnek ígérkezett a redukció vizsgálata olyan, vízoldható foszfint tartalmazó Ru(II)-katalizátorokkal is, amelyeknek a koordinációs szférájában egyéb ligandum pl. NO [K12] vagy aromás-csoport [K13] van.

A 10%-ban <sup>13</sup>C-nel dúsított NaHCO<sub>3</sub> nehézvizes oldatát 100 bar nyomású H<sub>2</sub>-nel reagáltattuk a Ru(II)-katalizátorok jelenlétében T = 50-70 °C-on. A <sup>13</sup>C NMR-spektrumban fokozatosan csökkent a HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, és ezzel párhuzamosan növekedett a HCO<sub>2</sub><sup>-</sup> jele, de a [{( $\eta^6$ - arén)RuCl<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] (arén=C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>) és vízoldható foszfin (P=*m*tppts-Na, pta, n<sub>P</sub>/n<sub>Ru</sub>=2) reakciójában "in situ" kialakított katalizátorok esetén a DCO<sub>2</sub><sup>-</sup> jelei is észlelhetők. Ez arra utal, hogy –más vízoldható Ru-foszfin komplexekhez [181] hasonlóan– ezek a félszendvics komplexek katalizálják a H-D cserét is. A HCO<sub>2</sub><sup>-</sup> és a DCO<sub>2</sub><sup>-</sup> részecskék együttes koncentrációjának időbeli változása alapján határoztuk meg a kezdeti TOF<sub>0</sub> értékeket.

A [{( $\eta^6$ -arén)RuCl\_2}<sub>2</sub>] és pta vizes oldatában kialakuló komplexek katalitikus aktivitása függ az aromás csoport minőségétől is: arén=C<sub>10</sub>H<sub>14</sub> esetén TOF<sub>0</sub>=120 h<sup>-1</sup>, míg [{( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)RuCl\_2}<sub>2</sub>]-t használva TOF<sub>0</sub>=67 h<sup>-1</sup> értéket kaptunk (4.3.4. táblázat No. 1 és 4).

Sor- szám	Ru(II)-komplex	Р	[P]:[Ru]	$TOF_0(h^{-1})$		
1	$[\{(\eta^{6}-C_{6}H_{6})RuCl_{2}\}_{2}]$	pta	1:1	67		
2	$[\{(\eta^{6}-C_{6}H_{6})RuCl_{2}\}_{2}]$	pta	2:1	91		
3	$[\{(\eta^{6}-C_{10}H_{14})RuCl_{2}\}_{2}]$	<i>m</i> tppts-Na <sub>3</sub>	2:1	25		
4	$[\{(\eta^{6}-C_{10}H_{14})RuCl_{2}\}_{2}]$	pta	1:1	120		
5	$[(\eta^{6}-C_{10}H_{14})RuCl_{2}(pta)]$	-	1:1	139		
6	$[(\eta^{6}-C_{10}H_{14})RuCl_{2}(pta)]$	pta	2:1	207		
7	$[(\eta^{6}-C_{10}H_{14})RuCl_{2}(pta)]$	pta	3:1	287		
8	[RuCl <sub>2</sub> (pta) <sub>4</sub> ]*	-	4:1	35		
9	[RuCl <sub>2</sub> (pta)(9aneS <sub>3</sub> )]**	-	1:1	0,12		
[Ru]	$[Ru] = 2 \text{ mM}, [HCO_3] = 1 \text{ M}, p(H_2) = 100 \text{ bar}, T = 70 ^{\circ}\text{C}; *T = 50 ^{\circ}\text{C} [103]; ** [Ru] = 1.2 \text{ mM}.$					

4.3.4. táblázat A HCO3<sup>-</sup> hidrogénezése vízoldható foszfint tartalmazó félszendvics Ru(II)-komplexekkel [K13]

 $[u] = 2 \text{ mM}, [HCO_3^-] = 1 \text{ M}, p(H_2) = 100 \text{ bar}, T = 70 \text{ }^{\circ}\text{C}; *T = 50 \text{ }^{\circ}\text{C} [103]; ** [Ru] = 1,2 \text{ mM}$  $[HCO_3^-] = 0,15 \text{ M}, T = 30 \text{ }^{\circ}\text{C} [182].$ 

A hatékonyság nő a [pta]/[Ru] arány növelésével (v.ö. az 1. és 2. sort), de csökken a pta-nak *m*tppts-ra való cseréjekor (ld. 2-3. sorok). A [( $\eta^6$ -C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>)RuCl<sub>2</sub>(pta)] aktívabb az "in situ" módon kialakított formájánál, és hatékonysága növelhető pta hozzáadásával (ld. 4-6. sorok). A [pta]/[Ru] arány hatásának értelmezéséhez érdemes felidézni, hogy az izolált vagy "in situ" kialakított [( $\eta^6$ -arén)RuCl<sub>2</sub>(pta)] és a 100 bar nyomású H<sub>2</sub> reakciójában T = 50-70 °C-on [( $\eta^6$ - arén)RuHCl(pta)] és [( $\eta^6$ -arén)RuH(H<sub>2</sub>O)(pta)]<sup>+</sup> képződik. Egy vagy ennél több ekvivalens pta ( $n_P/n_{Ru}\geq 2$ ) jelenlétében azonban a [( $\eta^6$ -arén)RuHX(pta)] komplexeknél (X=Cl, H<sub>2</sub>O) katalitikusan aktívabb [( $\eta^6$ -arén)RuH(pta)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> keletkezik (*35. séma*). Közvetlen bizonyítékunk nincs, de úgy gondoljuk, hogy a [( $\eta^6$ -arén)RuH(pta)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> és a HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> között nemcsak

elektrosztatikus vonzás léphet fel, de a koordinált pta N-atomjai H-kötést is létesíthetnek az anionnal, ahogyan azt a feltételezett mechanizmus mutatja (*46. séma*).



46. séma A HCO3<sup>-</sup> félszendvics Ru(II)-komplexekkel katalizált hidrogénezésének feltételezett mechanizmusa

A további lépések hasonlóak azokhoz, amilyeneket a HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> *transz*-[RuCl<sub>2</sub>(pta)<sub>4</sub>] által katalizált hidrogénezésére javasoltak [103]. Azokat a méréseket 50 °C-on kivitelezték, ezért a mérési adataikat nem tudjuk közvetlenül összehasonlítani a saját, 70 °C-on mért eredményeinkkel. Az azonban megállapítható, hogy a félszendvics Ru-pta komplexek és a *transz*-[RuCl<sub>2</sub>(pta)<sub>4</sub>] hasonló aktivitást mutatnak (ld. *4.3.4. táblázat* 7-8. sorok).

A HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> hidrogénezését a [RuCl<sub>2</sub>(pta)(9aneS<sub>3</sub>)] (9aneS<sub>3</sub>=1,4,7-tritia-ciklononán) is katalizálja [182]. Bár eltérő hőmérsékletet és koncentrációkat alkalmaztak, megállapítható, hogy az aromás csoportnak a makrociklusra való cseréje nem eredményezett nagyobb katalitikus aktivitást (ld. *4.3.4. táblázat* 5. és 9. sorok).

Az 1M-os NaHCO<sub>3</sub> oldatot [RuCl<sub>3</sub>(NO)(P)<sub>2</sub>] (P=*m*tppms-Na, *m*tppts-Na<sub>3</sub>) katalizátorokkal is terveztük hidrogénezni, redukciót azonban csak akkor észleltünk, ha a gáztér a H<sub>2</sub> mellett CO<sub>2</sub>-t is tartalmazott. Mindkét katalizátorral a *12. ábránál* feltüntetett reakciókörülmények között végeztük a hidrogénezést, és TOF =50-400 h<sup>-1</sup> közötti aktivitásokat határoztunk meg. A termék képződésének sebessége mind a Ru-komplexek koncentrációjával, mind a H<sub>2</sub> nyomásával elsőrend szerint változik. Foszfint juttatva a rendszerbe [P]/[Ru]=6 arányig nő a konverzió, amit úgy értelmezünk, hogy a szabad foszfin jelenléte elősegíti a *28. sémán* bemutatott, és katalitikusan aktívnak vélt [RuH(NO)(P)<sub>3</sub>] kialakulását. A CO<sub>2</sub> nyomásának növelésével a vizes oldat egyre savasabbá válik. Ezzel párhuzamosan a TOF értékek maximum görbe szerint változnak (*12. ábra*).

A p(CO<sub>2</sub>)=5-58 bar nyomástartományban mind a [RuCl<sub>3</sub>(NO)(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>], mind a [RuCl<sub>3</sub>(NO)(*m*tppts-Na<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] katalizátor esetén a pH~6,8 oldatokban legnagyobb az óránkénti

katalitikus lúgosabb oldatokban bekövetkező ciklusszám. Az ennél csökkenést -feltételezéseink szerint- az válthatja ki, hogy a [RuCl<sub>3</sub>(NO)(P<sub>2</sub>] komplexek nem a katalitikusan aktív  $[RuH(NO)(P)_3]$ részecskékké, hanem két OH felvételével [RuCl<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)(P)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> komplexekké alakulnak (4.2.1.3. egyenlet). A pH<6,7 oldatokban pedig egyre kisebb a HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> koncentrációja (a csak CO<sub>2</sub>-t és H<sub>2</sub>-t tartalmazó rendszerben nem mutatható ki formiátion), és ez okozhatja a sebesség csökkenését [K13].



*12. ábra* HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> vizes oldatának hidrogénezése [RuCl<sub>3</sub>(NO)(P<sub>2</sub>] komplexekkel különböző CO<sub>2</sub> nyomáson (P= *m*tppms-Na ( $\blacklozenge$ ), *m*tppts-Na<sub>3</sub> ( $\blacksquare$ ); [P]=7,8 mM, [NaHCO<sub>3</sub>]=0,54 M, p(H<sub>2</sub>)= 30 bar, p(CO<sub>2</sub>)= 5-58 bar, T=70°C.

A [RuCl<sub>3</sub>(NO)(P<sub>2</sub>] komplexek katalitikus aktivitását összevetve a [{Ru(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>]-ével, két fontos különbséget érdemes kiemelni:

1./ A nehézvízben oldott NaHCO<sub>3</sub> hidrogénezéskor csak a [{Ru(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>(µ-Cl)<sub>2</sub>] jelenlétében keletkezik DCO<sub>2</sub><sup>-</sup>, a Ru-nitrozil katalizátorokkal kivitelezett redukciókban azonban csak HCO<sub>2</sub><sup>-</sup> detektálható (azaz ekkor nem játszódik le katalitikus H-D csere).

2./ Szigorúan azonos körülmények mellett mértük a [RuCl<sub>3</sub>(NO)(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>], a [RuCl<sub>3</sub>(NO)(*m*tppts-Na<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] és a [{Ru(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>] komplexek katalitikus aktivitását ([Ru]=2,6 mM, [P]=7,8 mM, [CO<sub>2</sub>]=0,1 mM, [NaHCO<sub>3</sub>]=0,8 mM, T=70 °C). Az óránkénti katalitikus ciklusszámok rendre: TOF=102 h<sup>-1</sup>, 197 h<sup>-1</sup> és 501 h<sup>-1</sup>, azaz a nitrozilkomplexek hatékonysága lényegesen kisebb a [{Ru(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>] komplexénél. Az NO ligandum szerepének értelmezéséhez további vizsgálatok kellenek, de azt nagy valószínűséggel tekintetbe kell venni, hogy a [RuCl<sub>3</sub>(NO)(P)<sub>2</sub>] komplexekből a 28. *sémán* bemutatott trigonális bipiramisos szerkezetű [RuH(NO)(P)<sub>3</sub>] hidridek alakulnak ki [K13], míg a [{Ru(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>]-ből semleges oldatokban az oktaéderes *cisz*,*fac*-[RuH<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>]-t mutattuk ki a H<sub>2</sub>-nel való reakcióik során.

4.3.5. Oxovegyületek redukciói vízoldható katalizátorokkal

4.3.5.1. Aminosavakat tartalmazó, félszendvics Ru-, Rh- és Ir-komplexek katalitikus tulajdonságai

(a K9 és K10 közlemények alapján)

Spanyol együttműködő partnereink a természetben nagy mennyiségben előforduló, olcsó, *L*aminosavak (Haa) és [M( $\eta^6$ -arén)(acac)Cl] (acac=acetilacetonát) metanolos reakcióiban [( $\eta^6$ -C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>)Ru(aa)Cl], illetve [( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)M(aa)Cl] (M=Rh, Ir) királis komplexeket állítottak elő. A [( $\eta^n$ -arén)M(aa)Cl] és AgBF<sub>4</sub>-t reakciójában trinukleáris komplexeket is elkülönítettek, melyek közül a [{( $\eta^6$ -C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>)Ru(*L*-pro}<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> szerkezetét a *47. sémán* mutatom be. A komplexnek csak olyan változata ismert, amelyben mindhárom fémion azonos konfigurációjú ( $R_{Ru}$  vagy  $S_{Ru}$ ), és közülük az un.  $\rho$  formát ( $R_{Ru}R_{Ru}R_{C}S_{C}S_{C}S_{N}S_{N}S_{N}$ ) egykristályként is sikerült elkülöníteni.

A  $[(\eta^6-ar\acute{e}n)M(aa)Cl]$  komplexek vízben való oldásakor  $[(\eta^6-ar\acute{e}n)M(aa)(H_2O)]^+$  kationok képződnek. Kloridion hozzáadásával e folyamat visszafordítható [K9], de bázikusabb közegben a reverzibilitás nem teljes, mert  $[(\eta^6-ar\acute{e}n)M(aa)(OH)]$  is kialakul:

$$[(\eta^{6}-C_{10}H_{14})(Ru(aa)(H_{2}O)]^{+} \rightleftharpoons [Ru(\eta^{6}-C_{10}H_{14})(aa)(OH)] + H^{+}$$
(4.3.5.1.)

A  $[(\eta^6-C_{10}H_{14})Ru(L-pro)Cl]$  és a  $[\{(\eta^6-C_{10}H_{14})Ru(L-ala)\}_3](BF_4)_3$  3<pH<9 vizes oldatait pHpotenciometrikus módszerrel vizsgáltuk. A PSEQUAD programmal értékelt adatok alapján a koordinált víz deprotonálódására aa=L-pro esetén pK=8,62; míg aa=L-ala esetén pK=8,49 egyensúlyi állandókat határoztunk meg (később a  $[Ru(\eta^6-C_{10}H_{14})(glicinato)(H_2O)]^+$ -ra vonatkozóan pK=8,65 értéket közöltek [183]).



47. séma A [(η<sup>n</sup>-arén)M(aa)Cl] előállítása és a [{(η<sup>6</sup>-C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>)(Ru(L-pro)}]<sup>3+</sup> szerkezete (Haa: ala=alanin, abu=2-amino-vajsav, val=valin, tle=terc-leucin, phenala=fenilalanin, aze=2-amino-azetidinkarbonsav, pro=prolin, pip=2-pipekolinsav).

A  $[(\eta^6-C_{10}H_{14})Ru(L-aa)Cl]$  és a  $[\{(\eta^6-C_{10}H_{14})Ru(L-aa)\}_3](BF_4)_3$  3<pH<9 vizes oldatainak narancssárga színe H<sub>2</sub> hatására nem változott, és az oldatokhoz adott oxo-vegyületek még 15 bar H<sub>2</sub> nyomáson sem redukálódtak (T=20-60°C). Ezzel ellentétben a  $[\{(\eta^6-C_{10}H_{14})Ru(L-pro)\}_3](BF_4)_3$ -t 5M-os Na-formiátban készült, vörös színű oldatához fahéjaldehidet vagy citrált (geraniál és nerál 2:1 arányú elegye) adva szelektív C=O redukciót észleltünk: pl. 100 °C-on egy óra alatt 25,6 % geraniol és 10,5 % nerol képződött (TOF: 65 h<sup>-1</sup>). Sajnos, hosszabb reakcióidő sem növelte a konverziót, ezért a ketonok ilyen körülmények közötti redukálását meg sem próbáltuk. Ez hiba volt, hiszen egy 2018-ban megjelent cikk szerint az acetofenon redukálható Na-formiát vizes oldatával  $[(\eta^6-C_{10}H_{14})Ru(L-pro)]Cl$  jelenlétében [184].

Vizsgáltuk a fahéjaldehid  $[(\eta^6-C_{10}H_{14})Ru(L-pro)]_3(BF_4)_3$  által katalizált, *izo*propanolról történő H-átviteli reakcióját is HCOONa, mint bázis jelenlétében. A fémionhoz képest kétszeres mennyiségű formiátot vizes oldatként adtuk a rendszerhez, és külön kísérletekkel igazoltuk, hogy a 2-4 tf%-nyi víz nem befolyásolja a konverziót (ketonok esetén az enantiomerfelesleget, azaz az *ee*-t sem). A telítetlen aldehidből kizárólag fahéjalkohol képződött 30,3%-os konverzióval, a telítetlen keton, a *transz*-4-fenil-3-butén-2on C=O kötéseinek azonban csak a 3%-a telítődött, és főként a C=C kötés redukálódott (46%) a *4.3.5.1.a. táblázat* körülményei között. A  $[(\eta^6-C_{10}H_{14})Ru(L-ala)]_3(BF_4)_3$  által katalizált redukcióban azonban a C=C kötés telítődése 40%-os a C=O csoporté pedig 11%-os.

Részletesebben vizsgáltuk a telített ketonoknak, és ezen belül az acetofenonnak a félszendvics Ru(II)-, Rh(I)- és Ir(I)- aminosav komplexek által katalizált enantioszelektív redukcióját. A nagyszámú mérés közül csak néhányat mutatok be a *4.3.5.1.a. táblázatban*. Amennyiben a Na-formiátot NaOH-ra cseréltük, akkor a táblázat első sorában látható 69,9%- os konverzió helyett csak 30,8%-os, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> jelenlétében pedig 68,0%-os átalakulást mértünk (hasonló különbségek voltak az Ir és a Rh-komplexeknél is).

Bizonyítottuk, hogy a Cl<sup>-</sup> jelenléte hátráltatja az acetofenon átalakulását: pl. a [{( $\eta^6$ -C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>)Ru(*L*-pro)}]3](BF<sub>4</sub>)3 katalizátorral végzett reakcióban n<sub>Cl</sub><sup>-/</sup>n<sub>Ru</sub> = 15 esetén már alig észlelhető reakció. A jelenség azzal értelmezhető, hogy a halogenidion verseng a szubsztrátummal a fémion szabad koordinációs helyéért. Érdemes megjegyezni, hogy velünk párhuzamosan Furukawa és mts-i is vizsgálták az acetofenon [( $\eta^6$ -C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>)Ru(*L*-aa)]Cl komplexek által katalizált redukcióját *izo*propanolról történő hidrogénátvitellel [KOH]/[Ru]=1 arány mellett (ennél nagyobb KOH mennyiség esetén a konverzió csökkenését tapasztalták). A katalizátorokat a [{( $\eta^6$ -C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>)RuCl<sub>2</sub>}] és az aminosavak K-sóinak vizes

közegű reakciójában állították elő, emiatt az oldat bepárlásakor kapott szilárd anyag tartalmazta a melléktermékként képződő KCl-t is. Eredményeink összehasonlítását a kloridion jelenlétén és a miénktől eltérő bázis használatán túl az is gátolja, hogy csak szobahőmérsékletre és 24 órára vonatkozó konverziókat adtak meg [185].

4.3.5.1.a. táblázat Az acetofenon H-átviteli redukciója [(η<sup>n</sup>-arén)M(aa)Cl] és [{(η<sup>n</sup>-arén)M(aa)}<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) katalizátorokkal (Ru-komplex: n=6; Rh- és Ir-komplex: n=5) [K9-K10].

	CH <sub>3</sub> <u>katalizátor / HCOONa</u> <i>izo</i> propanol, 83 °C; Ar	OH CH-CH3	
Sorszám	katalizátor	konverzió (%)	$ee~(\%)^{a}$
1	$[(\eta^{6}-C_{10}H_{14})Ru(L-pro)]_{3}(BF_{4})_{3}$	69,9	71
2	$[(\eta^{6}-C_{10}H_{14})Ru(D-pro)]_{3}(BF_{4})_{3}$	69,3	70 <sup>b</sup>
3	$[(\eta^{6}-C_{10}H_{14})Ru(L-pro)]Cl$	68,3	70
4	$[(\eta^{6}-C_{10}H_{14})Ru(L-aze)]_{3}(BF_{4})_{3}$	70,0	55
5	$[(\eta^{6}-C_{10}H_{14})Ru(L-pip)]_{3}(BF_{4})_{3}$	194,0	70 <sup>b</sup>
6	$[{(\eta^6-C_{10}H_{14})Ru(L-Phenala)}_3](BF_4)_3$	86,3	22
7	$[(\eta^6-C_{10}H_{14})Ru(L-Phenala)Cl]$	87,5	23
8	$[{(\eta^6-C_{10}H_{14})Ru(L-ala)}_3](BF_4)_3$	86,6	13
9	$[{Cp*Rh(L-pro)}_{3}] (BF_{4})_{3}$	8,7	60
10	$[Cp*Ir(L-ala)]_3(BF_4)_3$	57,5	15
11	$[{Cp*Ir(L-pro)}_3] (BF_4)_3$	15,6	59
12	[Cp*Ir( <i>L</i> -pro)Cl]	17,0	58
13	[Cp*Ir(L-N-Metil-pro)Cl	1,8	2

Körülmények:  $1 \cdot 10^{-5}$  mol komplex;  $2 \cdot 10^{-5}$  mol HCOONa; 5 ml *izo*propanol; 2,1 \cdot 10^{-3} mol, acetofenon; t= 1h; Termék: <sup>a</sup>(*R*)-(+)-1-feniletanol, <sup>b</sup>(*S*)-(-)-1-feniletanol.

A 4.3.5.1.a. táblázat első három adata szerint a monomer és a trimer forma katalitikus aktivitása lényegesen nem különbözik (ugyanez adódik a 6-7. és a 11-12. sorok összevetéséből). A konverzió és az enentiomerfelesleg (*ee*) értékét az sem befolyásolja, ha *L*-helyett *D*-prolint tartalmazó Ru-komplexet használunk, de ekkor (*R*)-(+)-1-feniletanol helyett (S)-(–)-1-feniletanol a fő termék. A ciklikus aminosavakat tartalmazó trinukleáris Ru-komplexek aktivitását összehasonlítva (3-5. sorok) az adódik, hogy az azetidinkarbonsavat és a prolint tartalmazó komplexek aktivitása lényegében nem különbözik. A pipekolinsav-tartalmú Ru-komplex azonban sokkal aktívabb, és az (*S*)-(–)-1-feniletanol képződését segíti elő [K10]. Az [{( $\eta^n$ -arén)M(*L*-pro)}\_3](BF<sub>4</sub>)<sub>3</sub> komplexekkel kapott konverziók alapján Ru>Ir>Rh, míg az *ee* tekintetében Ru>Ir~Rh sorrend állapítható meg (ld. 3., 7. és 9. sor).

Több komplexet szol-gél módszerrel heterogenizáltunk, és nem meglepő módon a rögzített komplexekkel kisebb átalakulási fokokat mértünk: pl. a [{ $(\eta^6-C_{10}H_{14})Ru(L-pro)$ }](BF<sub>4</sub>)<sub>3</sub> katalizátorral 1 óra alatt elért 70 %-os konverzió és 71 %-os enantioszelektivitás

helyett (ld. *4.3.5.1.a. táblázat* első sor) a rögzített komplexszel kétszer annyi reakcióidő alatt is csak 17,7%-os konverziót és 38% *ee*-t mutattunk ki [K9].

A [{ $(\eta^6-C_{10}H_{14})Ru(L-pro)$ }](BF<sub>4</sub>)<sub>3</sub> komplexről azt is megállapítottuk, hogy a) a katalitikus aktivitása kb. huszadára csökken, ha az oldat a komplexhez képest másfél ekvivalensnyi prolint is tartalmaz; b) nem katalizálja az (*R*)-(+)-1-feniletanol dehidrogénezését és/vagy racemizációját a H-átviteli reakció körülményei között. Ha összehasonlítjuk a prolint és az N-metil-prolint tartalmazó komplexek katalitikus sajátságait (ld. 12-13 sorok), akkor az utóbbi komplex reakciójában mind a konverzió, de még inkább az *ee* kisebb. Ha a ciklikus aminosavat a sokkal flexibilisebb aciklusos változatokra (pl. alanin, fenilalanin) cseréljük, akkor nagyobb konverziókat, de kisebb *ee* értékeket mértünk (ld. 3. és 6. sorok; 8-9., valamint 10-11. sorok). Ezt a megállapításunkat később mások is megerősítették [184].

Vizsgáltuk a szubsztituált acetofenonok, illetve a propiofenonok redukcióját is (4.3.5.1.b. táblázat). Az adatok igazolták azt a hipotézisünket, hogy az enantioszelektivitás akkor kedvezőbb, ha a merevebb szerkezetű aminosavat (*L*-pro) tartalmazó komplexet alkalmazzuk katalizátorként, a konverzió viszont a  $[{(\eta^6-C_{10}H_{14})Ru(L-ala)}_3](BF_4)_3$  használatakor nagyobb. A 2-hidroxi-acetofenont (feltehetően a belső H-híd miatt) nem tudtuk redukálni sem a  $[{(\eta^6-C_{10}H_{14})Ru(L-pro)}_3](BF_4)_3$ , sem a  $[{(\eta^6-C_{10}H_{14})Ru(L-ala)}_3](BF_4)_3$  jelenlétében.



4.3.5.1.b. táblázat Szubsztituált aceto-, illetve a propiofenonok redukciói

R	R"	ο [{(η <sup>6</sup>	$-C_{10}H_{14})Ru(aa)_{3}^{3}$	CH R"
	D'	D''	konv. /%/; (	(ee /%/)
	K	N	aa=prolin	aa=alanin
	Η	Н	1,7	2,9
	Cl	Н	48,2 (54)	67,7 (7)
	Н	Cl	63,0 (52)	90,9 (5)

Körülmények: 0,01 mmol Ru(II)-komplex; n<sub>szubsz</sub>:n<sub>HCOONa</sub>:n<sub>Ru</sub>=200:2:1; t= 1h; 5 ml *izo*propanol.





48. séma Az acetofenon izopropanolról történő H-átviteli reakciójának javasolt mechanizmusa

A  $[(\eta^6-C_{10}H_{14})Ru(aa)Cl]$ -ből vagy a megfelelő trimerből *izo*propanolban (S-ként jelöltem)  $[(\eta^6-C_{10}H_{14})Ru(aa)(S)]^+$  képződik, ami  $\beta$ -eliminációval  $[(\eta^6-C_{10}H_{14})Ru(aa)(H)]$ -ná alakul. Az acetofenon nem koordinálódik közvetlenül a fémionhoz, hanem a *48. sémán* feltüntetett 6-os tagszámú gyűrű alakul ki. Ehhez az aminosav N-atomján legalább egy H-atomnak kell lennie (ennek hiányával magyarázzuk, hogy [Cp\*Ir(*L*-pro)Cl] sokkal aktívabb, mint a [Cp\*Ir(*L*-N-Metil-pro)Cl]: v.ö. *4.3.5.1.b. táblázat* 12-13. sorait). Hasonló mechanizmust feltételeztek az acetofenonok formiáttal való H-átviteli reakciójában is, és a [( $\eta^6$ -C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>)Ru(aa)(H)]-ra (aa = szerinát, prolinát) vonatkozó <sup>1</sup>H NMR adatokat is meghatározták [184]).

4.3.5.2. Aldehidek redukciói Na-formiáttal vízoldható foszfint tartalmazó Ru- és Rhkomplexek jelenlétében

(a K1, K4, K21, K22, K25, K26 közlemények alapján)

Az előző fejezetben az aldehidek redukciójához 5 M-os Na-formiátot alkalmaztunk vizes fázisként. Követtük ui. a 2.1.2. *fejezetben* bemutatott [{RuCl(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>] által katalizált redukciók módszerét [54], és hasonló vizsgálatokat végeztünk *transz*-[RuCl<sub>2</sub>(pta)<sub>4</sub>] katalizátorral is. A benzaldehid és a fahéjaldehid redukciójában kapott eredményeket a 4.3.5.2.a. táblázatban tüntettem fel.

Ugyanitt szerepelnek a Ru-dmso komplexekkel elért eredmények is, de közülük csak a foszfint is tartalmazók aktívak. A *cisz-cisz-transz*-[RuCl<sub>2</sub>(dmso)<sub>2</sub>(P)<sub>2</sub>] (P=pta; (pta-R)<sup>+</sup>: R=Bn, Me) komplexekkel elért konverziók is rendre kisebbek, mint a *transz*-[RuCl<sub>2</sub>(pta)<sub>4</sub>]-é vagy az abból származó komplexeké (ld. *4.3.5.2.a. táblázat* 7-11. és 1-5. sorok), ezért további tanulmányozásuktól eltekintettünk [K25].

A benzaldehid *transz*-[RuCl<sub>2</sub>(pta)<sub>4</sub>] által katalizált redukcióival kapcsolatban megállapítottuk, hogy a reakció kezdeti sebessége arányosan nő a katalizátor koncentrációjával. Vizsgálva a formiát koncentrációjának sebességre gyakorolt hatását, telítési görbét kaptunk (>2,5 M-os oldatokban már állandósul az átalakulás mértéke).

Ugyanezt tapasztalták a [{RuCl(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>] által katalizált reakciókban is [54], és nagymértékű az egyezés a hőmérsékletfüggésből (az Arrhenius-összefüggés alapján) számolt látszólagos aktiválási energiákban is: a *transz*-[RuCl<sub>2</sub>(pta)<sub>4</sub>] esetén *E*=23,9 kcal/mol [K4], míg a Ru-*m*tppms katalizátor esetén *E*=23,4 kcal/mol [54]. Fontos megjegyezni, hogy ezeket a kinetikai méréseket természetes laboratóriumi fényviszonyok között tanulmányoztuk [K4].

Katalizátor		Benz- aldehid	Fahéjaldehid			
		Benzil-	Konverzió	A termék hozama (%)		
		alkohol	(%)	fahéj-	3-fenil-1-	3-fenil-1-
		(%)	(70)	alkohol	propanal	propanol
1	transz-[RuCl <sub>2</sub> (pta) <sub>4</sub> ]	92	30	30	-	-
2	<i>transz</i> -[RuCl <sub>2</sub> (pta) <sub>4</sub> ] + 5 eq. NaCl	90	29	29	-	-
3	"in situ" <i>cisz</i> -[RuCl(H <sub>2</sub> O)(pta) <sub>4</sub> ] és <i>cisz</i> -[RuCl <sub>2</sub> (pta) <sub>4</sub> ]*	85	32	24	5	3
4	<i>cisz</i> -[RuCl <sub>2</sub> (pta) <sub>4</sub> ] * (mint a 3.minta + 5 eq. NaCl)	91	29	28	1	-
5	mer,transz-[RuCl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)(pta) <sub>3</sub> ]	99	55	55	-	-
6	$[{Ru (pta)_3}_2(\mu-Cl)_3]Cl$	25	5	5	-	-
7	cis-[RuCl <sub>2</sub> (dmso) <sub>4</sub> ]	0	0	-	-	-
8	$[(dmso)_3Ru(\mu-Cl)_3RuCl(dmso)_2]$	0	0	-	-	-
9	<i>cisz-cisz-transz-</i> -[RuCl <sub>2</sub> (dmso) <sub>2</sub> (pta) <sub>2</sub> ]	71	34	16	7	11
10	cisz- $cisz$ - $transz$ - - $[RuCl_2(dmso)_2(pta-Bn)_2]^{2+}$	68	33	28	2	3
11	$\frac{cisz-cisz-transz-}{-[RuCl_2(dmso)_2(pta-Me)_2]^{2+}}$	78	40	36	2	2

4.3.5.2.a. táblázat Benzaldehid és fahéjaldehid különböző Ru(II)-pta komplexek által katalizált, Na-formiátról történő redukciói ([K1], [K4], [K25])

Körülmények: n<sub>Ru</sub>=0,0625 mmol, n<sub>benzaldehid</sub> =4,92 mmol, n<sub>fahéjaldehid</sub> = 3.96 mmol, 5 ml 5 M-os HCOONa, 5 ml klórbenzol, t = 3 h, T = 80 °C. \*a *transz*-[RuCl<sub>2</sub>(pta)<sub>4</sub>] vizes oldatának 20 perces besugárzása

Amikor ismertté a *transz*-[RuCl<sub>2</sub>(pta)<sub>4</sub>] komplexnek a 4.2.2.1. fejezetben tárgyalt fényérzékenysége [150], megismételtük a kísérleteket szórt fényben és fénytől elzárt rendszerekben is: a konverziók nem különböztek egymástól. Ha azonban olyan vizes oldatot használtunk a katalízishez, amelyben a feloldott *transz*-[RuCl<sub>2</sub>(pta)<sub>4</sub>]-t 20 perces előzetes besugárzással *cisz*-[RuCl(H<sub>2</sub>O)(pta)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> és *cisz*-[RuCl<sub>2</sub>(pta)<sub>4</sub>] komplexekké alakítottuk át, akkor a benzaldehid esetén csökkent a konverzió, a fahéjaldehid esetén pedig a szelektivitás romlott (v. ö. *4.3.5.2.a. táblázat* 1. és 3. sorát). A *cisz*-[RuCl(H<sub>2</sub>O)(pta)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> jelenlétét véltük a jelenség okozójaként, ami igazolódott, mert a besugárzott oldathoz kloridiont adva a

katalitikus aktivitás gyakorlatilag megegyezett a *transz*-[RuCl<sub>2</sub>(pta)<sub>4</sub>] oldatának hatékonyságával (v. ö. *4.3.5.2.a. táblázat* 2. és 4. sorát) [K25].

A *transz*-[RuCl<sub>2</sub>(pta)<sub>4</sub>] aktivitása nemcsak besugárzás hatására, de szabad pta jelenlétében is jelentősen csökken: 10-szeres pta felesleg esetén már gyakorlatilag nem észlelhető redukció [K4]. Ebből arra következtettünk, hogy a katalízis során pta távozhat a koordinációs szférából, amit a pta feleslege inhibiál (ez ellentétes a [{RuCl(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>] által katalizált redukciókban tapasztaltakkal, ahol a szabad *m*tppms jelenléte elősegíti az alkoholok képződését [54]).

A feltételezés igazolásához a benzaldehidet olyan formiát oldatokkal reagáltattuk, amelyek [Ru(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>](tos)<sub>2</sub> mellett különböző arányban pta-t (n<sub>pta</sub>:n<sub>Ru</sub>=1-4) is tartalmaztak. A legnagyobb kezdeti sebességet akkor mértük, amikor n<sub>pta</sub>:n<sub>Ru</sub>=3 arány érvényesült. Ezzel összhangban azt találtuk, hogy a *mer,transz*-[RuCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(pta)<sub>3</sub>] katalitikus aktivitása is meghaladja a *transz*-[RuCl<sub>2</sub>(pta)<sub>4</sub>]-ét (v. ö. *4.3.5.2.a. táblázat* 1. és 5. sorát). Ennek hátterében az állhat, hogy 3 foszfín esetén még van szabad koordinációs hely a H-donor (vagy a szubsztrátum) számára. Meg kell említeni, hogy a *transz*-[RuCl<sub>2</sub>(pta)<sub>4</sub>] és a HCOONa metanolos oldatából *cisz*-[RuH<sub>2</sub>(pta)<sub>4</sub>]-t nyertek ki [149]. Ebből csak foszfín távozásával képződhet a szubsztrátum befogadására is alkalmas, és katalitikusan aktívnak vélt [RuH<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(pta)<sub>3</sub>], amelynek a katalitikus ciklusban betöltött szerepét hasonlónak gondoljuk, mint amilyet a [RuH<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>] részecskéhez rendeltünk a *49. sémán* feltüntetett mechanizmusban.

A benzaldehid és a fahéjaldehid mellett további aldehidek *transz*-[RuCl<sub>2</sub>(pta)<sub>4</sub>] által katalizált redukcióit is megvizsgáltuk. A *4.3.5.2.b. táblázatban* azokat az irodalmi adatokat is feltüntettem, amelyeket [{RuCl(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>] katalizátorral *m*tppms-Na jelenlétében mértek [54].

Bár a körülmények nem teljesen azonosak, a Ru-*m*tppms aktívabb: kisebb koncentrációja ellenére is rövidebb idő alatt és nagyobb mértékben alakítja át a benzaldehidet és annak para-helyzetben szubsztituált származékait [54]. A *transz*-[RuCl<sub>2</sub>(pta)<sub>4</sub>] katalizátorral vizsgáltuk a  $CH_3(CH_2)_nCHO$  vegyületek redukcióját is, és a hosszabb szénláncú, vízben rosszabbul oldódó aldehidek esetén rendre kisebb konverziókat kaptunk (n=2: 72,8%; n=3: 46,1%; n=4: 23,0%). A szalicilaldehid feltehetően kelátként koordinálódik a Ru-ionhoz, és ezért nem játszódik le a redukciója egyik katalizátorral sem, a fahéjaldehidből azonban mindkét Ru-komplex jelenlétében szelektíven fahéjalkohol képződik [K4].

		Konverzió <sup>a</sup>				
Aldehid	Kétfázi	Kétfázisú rendszer				
	$\operatorname{RuCl}_2(\operatorname{pta})_4]^b$	Ru- <i>m</i> tppms <sup>c</sup> [54]	Ru- <i>m</i> tppms <sup>d</sup>			
benzaldehid	92	99,7	81,9			
3-Me-benzaldehid	n. a.	n. a.	18,9			
4-Me-benzaldehid	23,6	99,5	n. a.			
4-CF <sub>3</sub> -benzaldehid	n. a.	n. a.	40,0			
4-MeO-benzaldehid	26,7	98,8	n. a.			
4-EtO-benzaldehid	n. a.	n. a.	99,7			
4-Br-benzaldehid	16,3	99,8	99,9			
4-F-benzaldehid	n. a.	n. a.	47,8			
3-F-benzaldehid	n. a.	n. a.	24,1			
2-F-benzaldehid	n. a.	n. a.	39,4			
2-OH-benzaldehid	0	0	0			
3-fenilpropanal	n. a.	n. a.	79,2			
citronellal	n. a.	93 <sup>e,f</sup>	80,8 <sup>e</sup>			
citral (geranial:neral=2:1)	n. a.	98 <sup>g,h</sup>	64,8 <sup>g</sup>			
krotonaldehid	87,6 <sup>e</sup>	n. a.	90,5 <sup>e,i</sup>			
fahéialdehid	30,0 <sup>e</sup>	98 <sup>e,j</sup>	65 4 <sup>e</sup>			

**4.3.5.2.b. táblázat** Különböző aldehidek Na-formiátról történő hidrogénátviteli redukciója *transz*-[RuCl<sub>2</sub>(pta)<sub>4</sub>] és [{RuCl(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub>] katalizátorokkal ([K4] és [K25])

a) gázkromatográfiás módszerrel meghatározva; b) 0,0625 mmol *transz*-[RuCl<sub>2</sub>(pta)<sub>4</sub>] 5ml 5M-os HCOONa vizes oldatában, 1,35-6,93 mmol aldehid 5 ml klórbenzolban, T = 80°C t=3h; c) 0,005 mmol [{RuCl(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>], n<sub>aldehid</sub>:n<sub>mtppms</sub>:n<sub>Ru</sub>=200:2:1, 3ml 5M-os HCOONa vizes oldata T = 80°C t=1,5h; d) n<sub>Ru</sub> = 0,005 mmol, n<sub>HCOONa</sub>:n<sub>aldehid</sub>:n<sub>mtppms</sub>:n<sub>Ru</sub>=600:200:8:1, 4,0 ml víz, 3,5 ml *i*zopropanol, T = 30°C, t= 1h; e) kizárólag telítetlen alkohol; f) t=7h; g) gereniol és nerol 2:1 elegye: izomerizáció nem történt; h) t=4h; i) t=0,5h; j) t=2h; n. a.= nincs adat.

Érdekes és potenciálisan hasznos jelenséget tapasztaltunk akkor, amikor aldehidek redukcióját *izo*propanol-víz különböző összetételű elegyeiben valósítottuk meg Na-formiát, mint H-donor alkalmazásával [K21]. Abból indultunk ki, hogy kétfázisú rendszerekben a reaktánsok és a katalizátor találkozásához a fázishatár átlépése szükséges, ami sebességcsökkenést okoz. Ezért olyan oldószerelegyet kerestünk, amely az aldehidet, a [{RuCl(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>]-t és a Na-formiátot egyaránt oldja, és ugyanakkor a reakció terméke egy vízzel igen korlátozottan elegyedő szerves oldószerrel kiextrahálható. Az extraktumok gázkromatográfiás elemzésével meghatározott konverziókat a *4.3.5.2.b. táblázat* utolsó oszlopában tüntettem fel.

Fahéjaldehiddel végeztük a legtöbb vizsgálatot, és ezekben a reakciókban kizárólag fahéjalkohol képződött. Segédoldószerként a metanolt, az etanolt, az acetont, a glicerint, és a 2-etoxi-etanolt egyaránt kipróbáltuk, de a legalkalmasabb az *izo*propanol volt. E megállapításunk ellentétes pl. azzal az irodalmi megfigyeléssel, mely szerint a hidratált RhCl<sub>3</sub> és *m*tppms-Na reakciója ebben az elegyben Rh-*m*tppms komplex kiválását eredményezi [38(b)]. Pozitív jelzés is van az irodalomban: pl. a [(Cp\*)RhCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> és vízoldható diaminok

kölcsönhatásából származó félszendvics Rh-komplex hatékonyabban katalizálja az acetofenon *izo*propanolról történő redukcióját, ha a rendszer vizet is tartalmaz [186].

A fahéjaldehid [{RuCl(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>] által katalizált redukciójának sebessége maximumgörbe szerint változott az *izo*propanol arányának növelésével: a maximum viszonylag széles, 35-55 tf% tartományra jellemző (*13/a. ábra*). Lényeges, hogy amennyiben az *izo*propanol-tartalom kisebb, mint 20 tf%, akkor a fahéjaldehid, 80 tf%-nál nagyobb arányú elegyekben pedig a Na-formiát nem oldódott fel teljesen (a 20-80 tf% összetétel melletti konverziókat **A**, az ettől eltérő összetételű, azaz nem homogén oldatokban mérteket  $\Delta$  jellel tüntettem fel).



13. ábra A fahéjaldehid redukciója [{RuCl(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>]+ *m*tppms-Na katalizátorral (T = 30°C, n<sub>Ru</sub>= 0,01 mmol n<sub>P</sub>:n<sub>Ru</sub>=8)

a) különböző *izo*propanol-víz elegyekben (n<sub>fahéjaldehid</sub>=1,0 mmol; n<sub>HCOONa</sub>=3,0 mmol V = 7,5 ml, t=1h); b) változó szubsztrátum/katalizátor aránynál (n<sub>Ru</sub> = 0,005 mmol;; n<sub>HCOONa</sub> = 4,0 mmol; 4,0 ml víz; 3,5 ml *izo*propanol ).

Felmerült, hogy a sebesség jelentős növekedésének hátterében az állhat, hogy maga az *izo*propanol a redukálószer. A fahéjaldehidhez képest szubsztöchiometrikus mennyiségű Naformiát jelenlétében azonban csak legfeljebb a  $n_{formiát}/n_{szubsz}$  aránnyal azonos mértékben játszódik le a reakció, de  $n_{formiát}>n_{szubsz}$  arány esetén az összes szubsztrátum redukálódik. A Na-formiát koncentrációjának növelésével a hidrogén-átviteli reakció sebessége telítési görbe szerint változik: a legnagyobb konverzió [HCOO<sup>-</sup>]/[szubsztrátum] = 10:1 aránynál érhető el. A H-donor mennyiségének további növelésekor a a szubsztrátum kisózódása észlelhető.

A formiátot –az ugyancsak H-donorként használt– hangyasavval helyettesítve nem tapasztaltunk reakciót, de Na-formiátot adva az oldathoz a  $n_{HCOONa}/n_{HCOOH}$  arány függvényében lineárisan nőtt a redukció mértéke. A szubsztrátum koncentrációjának növelésével maximum görbe szerint változik a konverzió (*13/b. ábra*), ami a sajátinhibíció felléptével értelmezhető. Hasonló jelenségről számoltak be Blum és munkatársai is, amikor a klórbenzolban oldott aldehidek [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] által katalizált redukciójában H-donorként Na-

formiát vizes oldatát használták [52]. A sajátinhibíció megjelenése jelentősen eltér a fahéjaldehid [{RuCl(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>] által katalizált vizes-szerves kétfázisú redukciójában tapasztaltaktól, ahol magát a fahéjaldehidet is alkalmazhatjuk szerves fázisként: a fahéjaldehidnek a vizes oldatban mért koncentrációja ugyanis legfeljebb akkora lehet, mint amekkorát a fázisok közötti megoszlási hányados lehetővé tesz [54].

A konverzió *m*tppms-Na hozzáadásával [P]/[Ru] = 6 arányig növekszik, majd telítési értéket vesz fel. Ennek értelmezéséhez felidézem, hogy a [{RuCl(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>] és Na-formiát reakciójában Ru(II)-hidridek 3 foszfinnal stabilizálhatók (*4.2.1.1.b. séma*). A kiindulási komplex azonban csak kettőt tartalmaz, egy újabb foszfin koordinálódása (illetve onnan való távozása) egyensúlyra vezető folyamat. A foszfin feleslege biztosítja a *transz,mer*-[H<sub>2</sub>RuX(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>] (X = H<sub>2</sub>O, HCOO<sup>-</sup>) képződését, mely Ru-hidrideknek a katalitikus ciklusban betöltött szerepét a *49. sémán* feltüntetett módon képzeljük el.



**49.** séma Az aldehidek Na-formiátról történő H-átviteli reakciójának javasolt mechanizmusa (katalizátor: [{RuCl<sub>2</sub>(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>}] + *n m*tppms-Na)

Az aldehid a koordinált víz helyére lép be, és a belső hidridanion vándorlás következtében alkoxi-ligandummá alakul. A terméknek, az alkoholnak a kilépésével egyidejűen a hidridanion, illetve az alkoxi-csoport helyét vízmolekula, valamint formiátion foglalja el. Utóbbinak a koordinációs szférán belüli bomlása eredményezi a katalitikusan aktív *transz,mer*-[H<sub>2</sub>Ru(H<sub>2</sub>O)(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>]-t és a HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-t.

A fahéjaldehid mellett más, főként aromás aldehidek redukcióit is vizsgáltuk vízizopropanol elegyekben T =  $30^{\circ}$ C-on. A piridin-3-aldehid és a 2-amino-benzaldehid egy óra alatt sem reagált, így ezeket a méréseket nem szerepeltettem a táblázatban. A redukció elmaradásának okaként azt feltételezzük, hogy ezek a szubsztrátumok nem az aldehidcsoportjuk, hanem a N-donoratomjuk révén kötődnek a fémionhoz. A *4.3.5.2.b. táblázatban*  felsorolt szubsztrátumok legtöbbje már 30°C-on is nagyobb mértékben alakul át, mint amilyet 80°C-on tapasztaltak a kétfázisú rendszerekben [54]. A fahéjaldehid 10-70°C hőmérsékleteken végzett reakcióinak eredményei (*14/a. ábra*) alapján megállapítottuk, hogy a kétfázisú rendszerben 80°C-on mért óránkénti katalitikus ciklusszámnak már 30°C-on kétszeres (TOF=98 h<sup>-1</sup>), 70°C-on pedig nagyobb, mint 50-szeres értékét (TOF=3784 h<sup>-1</sup>) kapjuk *izo*propanol-víz folyadékelegyben [K21].

Felvetődik, hogy e tapasztalat magyarázható-e mindössze azzal, hogy a katalizátor és a reakciópartnerek azonos fázisban vannak? A kérdés eldöntésére a vízben jól oldódó krotonaldehid (CH<sub>3</sub>CH=CHCOH) Ru-, illetve Rh-*m*tppms komplex által katalizált redukcióját is megvizsgáltuk különböző *izo*propanol-víz elegyekben (*14/b. ábra*).



**14.** *ábra* a) A fahéjaldehid [{RuCl(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>] által katalizált ([fahéjald.]:[HCOONa]:[Ru] = 200:6:1); b) a krotonaldehid [{RuCl(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>], ill. [RhCl(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>] által katalizált H-átviteli redukciója *izo*propanol-víz elegyekben. Körülmények: 7,5 ml oldószer; 6 mmol HCOONa; 1 mmol krotonaldehid; 0.01 mmol [Ru] vagy [Rh]; 0.07 mmol *m*tppms-Na; T = 30 °C; t = 0,5 h.

A 14/b. ábra értelmezése előtt összefoglalom az aldehidek [RhCl(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>] által katalizált reakcióiban elért legfontosabb eredményeinket [K22] oly módon, hogy összehasonlítom azokat a [{RuCl(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>] által katalizált reakciókban tapasztaltakkal.

Jelentősen különböznek az  $\alpha,\beta$ -telítetlen aldehidek reakcióinak termékei: [RhCl(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>] jelenlétében krotonaldehidből *n*-butanal (*14/b. ábra*), fahéjaldehidből pedig a *6. sémán* látható 3-fenilpropanal képződik, azaz csak a C=C kötés telítődését észleltük. Részletesebben a fahéjaldehid H-átviteli reakcióját vizsgáltuk *izo*propanol-víz oldószerelegyekben a Ru-komplexnél használtakhoz hasonló körülmények között [K22].

A Ru- és a Rh-katalizátorral végzett reakciók hasonlóak abban, hogy

a) az *izo*propanol nem H-donorként, hanem csak oldószerként vesz részt a folyamatokban;
b) az *izo*propanolra nézve 30 - 65 tf %-os elegyekben állandó a konverzió (*15/a. ábra*).



15. ábra A fahéjaldehid [RhCl(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>] által katalizált hidrogénátviteli reakciójának függése a) az oldószerelegy összetételétől; b) a szubsztrátum (Sz) és a katalizátor koncentrációjának arányától.
 Körülmények: n<sub>Rh</sub>= 0,01 mmol, n<sub>P</sub>/n<sub>Rh</sub>= 7, n<sub>formiát</sub>= 6 mmol,T=30°C, t= 1h; I.) n<sub>S</sub>=1mmol; II.) *izo*propanolra nézve 46,6% tf%-os elegy.

 c) a Na-formiát mennyiségének növelésével a sebesség telítésbe hajló görbe szerint változik a [HCOONa]:[Sz]<10 arányig tartó intervallumban.</li>

d) A Ru-komplexszel végzett mérések során szubsztrátum inhibiciót figyeltünk meg, ami fennáll a Rh-komplex esetén is, de jóval kisebb mértékű (*15/b. ábra* ).

e) A Rh-komplex esetén is nagyobb konverziót észleltünk, ha az oldatok szabad foszfint is tartalmaztak (*16/a. ábra*).

f) Mindkét komplex aktivitását vizsgáltuk 10-70 °C tartományban (*14/a*. és *16/b*. *ábra*). A Rh-katalizátorral mért óránkénti katalitikus ciklusszámok kb. harmadannyiak, mint amilyeneket a Ru-komplexszel tapasztaltunk a különböző hőmérsékleteken.



16. ábra A fahéjaldehid [RhCl(mtppms-Na)<sub>3</sub>] által katalizált hidrogénátviteli reakciójának függése a) a foszfin és a katalizátor koncentrációjának arányától; b) a hőmérséklettől.

Körülmények: 4 ml víz, 3,5 ml *izo*propanol, n<sub>Rh</sub>= 0,01 mmol, n<sub>formiát</sub>:n<sub>szubsz</sub>:n<sub>Rh</sub>= 600:100:1, t= 1h; a) T=30°C;

b)  $n_{\rm P}/n_{\rm Rh} = 7$ .

g) A [RhCl(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>] és a Na-formiát *izo*propanol-víz elegyben végzett reakciójában az összetételű analóg Ru-komplexhez hasonló (de eltérő geometriájú) cisz,mer-[H<sub>2</sub>Rh(H<sub>2</sub>O)(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>-t mutattunk ki, amelyből formiát felesleg esetén *cisz,mer*- $[H_2Rh(HCOO^-)(mtppms-Na)_3]$ kialakul (4.3.5.2.c. is táblázat). Bár а cisz,mer-[H<sub>2</sub>Rh(H<sub>2</sub>O)(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>-t már korábban is azonosították (a [RhCl(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>] 0,1 M HClO<sub>4</sub>-ben készült oldatának 6 MPa nyomású H<sub>2</sub>-nel való reakciójában) [33], de a mai, fejlettebb NMR technikákkal (<sup>31</sup>P-<sup>31</sup>P COSY (2D), jelszelektív, <sup>31</sup>P-lecsatolt <sup>1</sup>H-NMR spektrumok) pontosítottuk az irodalmi adatokat.

**4.3.5.2.c.** *táblázat* A [RhCl(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>] és Na-formiát vizes közegű reakciójában képződő Rh-hidridek NMR adatai

	H <sup>(y)</sup> H <sup>(x)</sup> ,, P <sup>(a)</sup> P <sup>(a)</sup> <b>∽</b> Rh <b>∽</b> P <sup>(b)</sup> HCOO	$\begin{array}{c} H^{(y)} \\ H^{(x)}_{x,} \\ P^{(a)^{p}} R^{h} \overset{w^{(a)}}{\searrow} P^{(b)} \\ H_{2} O \end{array}$
$\delta P^{(a)}$ /ppm	40,88 (m)	38,85 (m)
$\delta P^{(b)}$ /ppm	22,87 (m)	21,32 (m)
$\delta H^{(x)}$ /ppm	-9,97	-9,81
$\delta \mathrm{H}^{(\mathrm{y})}$ /ppm	-19,69	-17,78
$\delta P^{(HCOO-)}/ppm$	173,8 (m)	
$J P^{(a)} H^{(xy)} / Hz$	14	12
$J \mathrm{P^{(b)}H^{(xy)}/Hz}$	151	152,6
$J P^{(a)} P^{(b)} / Hz$	19,2	18,4
J P <sup>(a)</sup> Rh /Hz	92	91
J P <sup>(b)</sup> Rh /Hz	114,7	114,4
$J \operatorname{H}^{(\mathrm{x})} \operatorname{H}^{(\mathrm{y})} / \operatorname{Hz}$	~10	~10

A [RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] által katalizált redukciók mechanizmusa szerint a komplex egyik foszfinjának távozásával felszabaduló helyre koordinálódik a szubsztrátum, és ezért a PPh<sub>3</sub> feleslege gátolja a folyamatot [31]. A vízoldható Rh-komplexszel végzett folyamatban éppen ellentétes eredményre jutottunk (ld. *16/a. ábra*), és ebből arra következtettünk, hogy az  $\alpha$ , $\beta$ telítetlen aldehidek C=C csoportja nem a *m*tppms-t, hanem a koordinált vízmolekulát szorítja ki a *cisz,mer*-[H<sub>2</sub>Rh(H<sub>2</sub>O)(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> kationból (*50. séma*). A 3-fenilpropanal reduktív eliminációja és a formiátionnak a Rh-ionhoz történő kötődése révén képződik a [Rh(HCOO)(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>], melyből redoxi folyamat következtében regenerálódik a *ciszmer*-[H<sub>2</sub>Rh(H<sub>2</sub>O)(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>.

Hasonló következtetésekre jutottak azon elméleti számítások során, amelyben a fahéjaldehid [H<sub>2</sub>Rh(H<sub>2</sub>O)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] által katalizált folyamatát vizsgálták [187]. DFT-számításokkal igazolták, hogy a) a vegyület C=C kötésének telítése kisebb energiát igényel,

mint a C=O kötésé; b) a katalizátor hatékonyabb, ha a hidridanionjai nem *transz*-, hanem *cisz*-helyzetűek (*transz*-[H<sub>2</sub>Rh(H<sub>2</sub>O)(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>] létezéséről egyébként nincs tudomásom).



50. séma 3-fenilpropanal képződésének feltételezett mechanizmusa

E mechanizmus sem tér ki az *izo*propanol szerepére, és alig találunk példát ilyesféle hatásra az irodalomban. A *14. sémán* bemutatott Ru(II)-TsDPEN által katalizált keton-hidrogénezésnél az *izo*propanol segíti elő a  $H_2$  heterolitikus bontását (proton shuttle), amit mind kísérletesen [188], mind számításokkal [189] igazoltak. Esetünkben azonban nem  $H_2$ , hanem HCOO<sup>-</sup> aktiválás játszódik le, és a víz önmaga is képes a proton átadását elősegíteni. Szélsőérték kialakulásához vezethet az oldószerelegy szerkezetének változása is [190], de a rendelkezésre álló adatok, ismeretek nem elegendőek a kinetikai jelenségek és az oldatszerkezet kapcsolatának tisztázására.

Az *izo*propanol gyorsító hatását magyarázhatná az is, hogy a vízzel képzett elegyeiben a katalizátorral azonos fázisban levő fahéjaldehid koncentrációja nagyobb, mint a kétfázisú rendszerek vizes fázisába beoldódó szubsztrátumé. Valóban: 7,5 ml térfogatú vízben max. 0,0805 mmol szubsztrátum van (30 °C-on az oldékonyság: 1,42 mg/1 ml víz [191]), míg az ugyanilyen térfogatú, 20-80 tf%-os *izo*propanol-víz elegyekben 1 mmol fahéjaldehidet oldottunk fel. Az elegyek azonos szubsztrátum-tartalma ellenére a 20 tf%-os elegyben 28 %os, míg a 25 - 70 tf%-os elegyekben ~40 %-os átalakulást mértünk (a *13/a ábra* szerint a Rukatalizált reakciókban a különbség még nagyobb: a 20 tf%-os elegyben mért ~40%-os konverzió kb. kétszeresére nő a 25 - 55 tf%-os elegyekben).

A vízben is jól oldódó krotonaldehidből ugyanannyit oldottunk fel vízben, mint víz*izo*propanol elegyekben. Ennek ellenére a konverzió a Rh-komplex által katalizált folyamatban háromszor, a Ru-komplex esetén pedig kilencszer nagyobb, ha víz helyett *izo*propanolra nézve 40 tf%-os elegyben végezzük a redukciót (*14/b. ábra*). Érdemes arra is rámutatni, hogy az *izo*propanol jelenléte a telített aldehidek [RhCl(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>] által katalizált redukciójára csak szerény hatást gyakorol. A benzaldehid és szubsztituált származékainak *izo*propanol-víz elegyben meghatározott konverziói csak max. 35%-kal nagyobbak, mint amilyeneket vizes-szerves kétfázisú rendszerekben mértünk (4.3.5.2.d. táblázat).

	konverzi	konverzió (%)		
Aldehid	<i>izo</i> propanol-víz <sup>a</sup>	kétfázisú <sup>t</sup>		
Benzaldehid	60	57		
3-Metilbenzaldehid	87	57		
4-Trifluorometilbenzaldehid	80	67		
4-Fluorbenzaldehid	84	49		
3-Fluorbenzaldehid	78	66		

**4.3.5.2.d. táblázat:** Benzaldehid és származékainak [RhCl(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>] által katalizált redukciója Na-formiáttal *izo*propanol-víz elegyekben, illetve vizes-szerves kétfázisú rendszerekben.

Reakciókörülmények:  $n_{Rh} = 0,01 \text{ mmol}; \overline{n_{HCOONa}: n_{szubsztrátum}: n_{mtppms-Na}: n_{Rh} = 600:100:7:1; T = 50^{\circ}C; t = 1 \text{ óra.}$ a)  $V_{izopropanol} = 3,5 \text{ ml}, V_{viz} = 4,0 \text{ ml}; b) V_{viz} = 7,5 \text{ ml}$ 

76

77

2-Fluorbenzaldehid

A C=O csoport renyhe reakciókészsége, valamint a fahéj- és a krotonaldehiddel nyert tapasztalatok alapján a citrál [RhCl(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>] által katalizált redukciójában a citronellál kizárólagos képződését vártam (*17. ábra*).



17. ábra Citrál [RhCl(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>] által katalizált H-átviteli redukciója *izo*propanol-víz elegyben
 (● Konverzió, ▲ Citronellal, ◆ Geraniol+Nerol, ■ Citronellol)

Körülmények:  $n_{Rh} = 0,01 \text{ mmól}; n_{HCOONa}:n_{szubsztrátum}:n_{mtppms}:n_{Rh} = 600:100:7:1; V_{izopropanol} = 3,5ml,$  $V_{viz} = 4,0ml; t=1 \text{ h.}$  A 30-70 °C tartományban végzett mérések szerint valóban a citronellál a főtermék, de már 30 °C-on is megjelenik a geraniol és a nerol is (a citrál összetételének megfelelően 2:1 arányban). Nagyobb hőmérsékleten nemcsak e két telítetlen alkohol részaránya nő, de fokozódik a citronellál citronellollá való redukciója is (az izolált C=C kötés nem telítődik 70 °C-on sem). A 30 °C-on mért konverziót összehasonlítva a hasonló körülmények között, de [{RuCl(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>] katalizátorral meghatározott adattal (*4.3.5.2.b. táblázat* utolsó oszlopa), a Ru(II)-*m*tppms katalizátorral kb. háromszor nagyobb az átalakulási fok, és kizárólag telítetlen alkohol (geraniol és nerol) képződik.

## 4.3.5.3. Fahéjaldehid [ $\{Ru(mtppms-Na)_2\}_2(\mu-Cl)_2$ ] által katalizált redukciója atmoszférikus nyomású $H_2$ -nel

(a K7, K8 és K26 közlemények alapján)

Az előző fejezetben a fahéjaldehid C=O csoportjának szelektív redukcióját segítette elő a Naformiát vizes oldatában levő [{Ru(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>]. Ez azért meglepő, mert a komplex elsők között felismert tulajdonsága az volt, hogy katalizálja az olefinkarbonsavak redukcióját [3]. Tekintve, hogy az utóbbi reakciók savas, míg az előbbiek enyhén lúgos közegben játszódtak le, felvetődött, hogy a kemoszelektivitást a vizes oldat kémhatása irányíthatja. Ennek eldöntéséhez a fahéjaldehid atmoszférikus nyomású H<sub>2</sub>-nel történő redukcióját úgy vizsgáltuk, hogy a [{Ru(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>]-t és a *m*tppms Na-sóját különböző pH-jú pufferoldatban (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) oldottuk. Klórbenzol hozzáadását követően 80 °C-on hidrogén alá helyeztük a rendszert, és csak a jellegzetes színváltozás (savas oldat esetén piros, pH>6 oldatokban sárga) megjelenését követően juttattuk be a szubsztrátumot. A reakció előrehaladását a szerves fázisból vett minta gázkromatográfiás elemzésével követtük. A 4 órás reakcióidő után kapott adatok azt mutatták, hogy pH>6 oldatokban kizárólag fahéjalkohol képződik, míg pH≤5 oldatokban a 3-fenilpropanal a főtermék.

A vizes oldat pH-jának a reakció kemoszelektivitására gyakorolt hatását jól mutatja a *18. ábra* is. A pH=9 oldatban egyedüli termék a fahéjalkohol, melynek képződése gyakorlatilag megáll az oldat megsavanyításakor. Ezzel párhuzamosan megindul a *3*-fenil-propanal képződése, ami lúgos közegben egyáltalán nem tapasztalható [K7, K8].

A [{RuCl(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>] és 1 bar nyomású H<sub>2</sub> reakciójában savas közegben [HRuCl(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>] és [{HRu(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>] (arányuk ~9:1), míg lúgos közegben [H<sub>2</sub>Ru(*m*tppms-Na)<sub>4</sub>] képződését írtuk le (*6/a. ábra*). Ezért a fahéjaldehid C=C kötésének telítését a monohidrido, míg a C=O csoport redukcióját a dihidrido Ru-komplexek katalitikus aktivitásának tulajdonítottuk. Mivel a  $[H_2Ru(mtppms-Na)_4]$  koordinatíven telített komplex, azt feltételeztük, hogy a fahéjaldehid C=O csoportja nem a fémionhoz koordinálódik, hanem a hidridaniokkal lép kölcsönhatásba (hasonlóan a 9. ábrán feltüntetett külső szférás kapcsolódáshoz).



18. ábra A vizes oldat pH-jának hatása a fahéjalkohol (○,●), illetve a 3-fenil-propanal (Δ, ▲) képződésére a fahéjaldehid kétfázisú hidrogénezésekor (szerves fázis: 0,05 ml fahéjaldehid 5 ml klórbenzol; 3ml 0,2 M-os foszfát pufferoldat n<sub>Ru</sub>= 0,01mmol; n<sub>mtppms</sub>=0,03 mmol; p<sub>H2</sub>=1bar)

Ezeket az elképzeléseinket azonban a számítások nem igazolták [192]. Ez ösztönzött bennünket azokra a kísérletekre (ld. *4.2.1.1. fejezet*), melyekkel bizonyítottuk, hogy a  $[{RuCl(mtppms-Na)_2}_2(\mu-Cl)_2]$  és 1 bar nyomású H<sub>2</sub> lúgos közegű reakciójában *cisz,fac*-[H<sub>2</sub>Ru(H<sub>2</sub>O)(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>] képződik [136]. A fahéjaldehid C=C kötésének savas közegű redukcióját is tanulmányozták a számításos kémia eszköztárával, és –a kísérletekkel összhangban– a katalitikus ciklus meghatározó szereplőjeként a [HClRu(PH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]-t adták meg (a *m*tppms-t PH<sub>3</sub> ligandummal helyettesítették) [193].

A 4.2.1.1. fejezetben azt is bemutattam, hogy NaI jelenlétében savas közegben [HRuCl(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>] helyett [HRuI(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>] képződik (*6/b. ábra*). Az utóbbi komplex aktívabb katalizátora lehet a C=C kötés telítésének, mint a [HRuCl(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>], mert NaI jelenlétében végzett fahéjaldehid hidrogénezésekor lényegesen több 3-fenil-propanal keletkezik (*19. ábra*). Lúgos oldatban a halogenid minőségétől függetlenül fahéjalkohol keletkezik, ami összhangban van azzal, hogy ezekben az oldatokban halogenidiont nem tartalmazó *cisz*,*fac*-[H<sub>2</sub>Ru(H<sub>2</sub>O)(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>] mutatható ki. Látszólag ellentmondásba kerülünk azonban azzal az irodalmi megfigyeléssel, hogy a propanal Ru-*m*tppts komplexek által katalizált hidrogénezését  $\Gamma$  hozzáadása jelentősen meggyorsítja [48]. Azokat a reakciókat

-97-

azonban atmoszférikusnál nagyobb nyomású H<sub>2</sub>-nel végezték, és ilyen körülmények között másfajta részecskék alakulhatnak ki.



19. ábra A 3-fenil-propanal képződése a fahéjaldehid [{RuCl(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub>] által katalizált hidrogénezésében NaCl (▲) vagy NaI (■) jelenlétében.

Reakciókörülmények: c<sub>Ru</sub>=3,3 mM; cP=10mM; n<sub>szubsz</sub>:n<sub>NaX</sub>:n<sub>Ru</sub>=40:10:1, T=80°C, p(H<sub>2</sub>)=1bar, t=1h.

A [{RuCl(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>] és p>6 bar nyomású H<sub>2</sub> reakciójában pl. [HRuCl(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>] helyett *cisz,fac*-[H<sub>2</sub>Ru(H<sub>2</sub>O)(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>] képződik [136]. Ezzel értelmezhető, hogy a fahéjaldehid [{RuCl(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>] által katalizált, nagyobb nyomáson végzett hidrogénezésekor nemcsak a lúgos, de a savas oldatokban is C=O csoport redukálódik, azaz fahéjalkohol keletkezik [194].

Az eddigiekben a H<sup>+</sup> és/vagy a I<sup>-</sup> koncentrációjának a fahéjaldehid hidrogénezésére gyakorolt hatását elemeztem, azonban a *10. sémán* már jeleztem, hogy a HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> jelenléte is befolyásoló tényező lehet. A NaHCO<sub>3</sub>-oldatokkal azonos kémhatású, pH=8,3 foszfát pufferoldatban 13,1%-os konverziót mértünk, ami megnövekedett, ha puffer helyett NaHCO<sub>3</sub>-oldatokban végeztük a hidrogénezést: pl. a *20/a. ábrán* látható görbék maximumhelyeihez ( $n_{NaHCO3}/n_{Ru}$ ~20) 30 %-os, illetve 45%-os konverzió tartozik.

Mindkét sorozatban ugyanolyan összetételű oldatokat használtunk, de akkor kaptunk nagyobb konverziókat, ha a fahéjaldehid beadagolása előtt a NaHCO<sub>3</sub>-oldatba beoldott [{Ru(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>]-t H<sub>2</sub>-nel reagáltattuk. A szabad szemmel is látható változás 10 percen belül bekövetkezik: az oldat kezdeti narancssárga színe citromsárgává alakul (a továbbiakban előhidrogénezésként hivatkozom erre a folyamatra). Helytakarékosság miatt nem mutatom be, de ugyanilyen méréseket 10 bar H<sub>2</sub> nyomáson is végeztünk: a maximumnál az óránkénti katalitikus ciklusszám NaHCO<sub>3</sub> jelenlétében (TOF=299 h<sup>-1</sup>) kb. háromszorosa a foszfát pufferoldatban mért értéknek (TOF=102 h<sup>-1</sup>). A nyomás növelésével a pH=8,3 foszfátpuffer oldatokban közel lineárisan nőtt a konverzió, de a 13,3 mM-os NaHCO<sub>3</sub> oldatokban ennél jelentősebb konverzió növekedést észleltünk T= 50°C-on (*20/b. ábra*).



20. ábra Fahéjaldehid [{Ru(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub>] által katalizált hidrogénezése NaHCO<sub>3</sub> jelenlétében 50°C-on a) Előhidrogénezés hatása: 10 perces előhidrogénezés (▲), előhidrogénezés nélkül (●). Körülmények: n<sub>szubsz</sub>=0,4 mmol, n<sub>Ru</sub>= 0,005 mmol, n<sub>mtppms</sub>= 0,08 mmol, V(H<sub>2</sub>O) = 7,5 ml, p(H<sub>2</sub>) = 1 bar, t= 1 óra;
b) H<sub>2</sub> nyomás hatása. Körülmények: n<sub>szubsz</sub>= 1,0 mmol, n<sub>Ru</sub>= 0,0025 mmol, n<sub>mtppms</sub>= 0,04 mmol, ● 0,2 M-os foszfát puffer (pH=8,30), ▲ 13,3 mM NaHCO<sub>3</sub>.

Mind atmoszférikus, mind 10 bar H<sub>2</sub> nyomáson összehasonlítottuk a különböző hőmérsékleteken NaHCO<sub>3</sub> jelen- és távolétében mért konverziókat és termékeloszlásokat. A T<60°C hőmérsékleteken mindegyik rendszerben csak fahéjalkohol mutatható ki, de a hőmérséklet növelésekor kis mennyiségben megjelennek a C=C kötés telítődése révén képződő termékek is: a szelektivitás T≥60°C-on a pufferoldatokban nagyobb (a konverzió azonban kisebb), mint a NaHCO<sub>3</sub> oldatokban (4.3.5.3. táblázat).

**4.3.5.3.** *táblázat* NaHCO<sub>3</sub> és NaHCO<sub>2</sub> hatása a fahéjaldehid [{Ru(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub>] által katalizált hidrogénezésére

Adalék	T (°C)	Termékek			
		fahéjalkohol (%)	3-fenil-propanal (%)	3-fenil-propanol (%)	
_*	60	20,9	0,0	0,0	
NaHCO <sub>3</sub>	60	49,0	3,3	0,0	
NaHCO <sub>2</sub>	60	70,0	2,6	2,6	
_*	70	30,3	2,4	1,9	
NaHCO <sub>3</sub>	70	54,5	5,4	0,0	
NaHCO <sub>2</sub>	70	80,5	1,7	7,1	

*Körülmények:*  $n_{Ru} = 0,005 \text{ mmol}, n_{szubsz.} = 1,0 \text{ mmol}, n_{mtppms} = 8 \text{ mmol}, n_{NaHCO3} = n_{NaHCO2} = 0,2 \text{ mmol}, V(H_2O vagy *0,2 M foszfát puffer) = 7,5 ml, p(H_2) = 1 bar, t = 1 h, előhidrogénezés: 10 min$ 

Multinukleáris NMR-méréseket végeztünk NaH<sup>13</sup>CO<sub>3</sub> felhasználásával a folyamatok nyomon követésére (*51. séma*). Az irodalmi adatokkal [194] összhangban a [{Ru(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>] és a NaHCO<sub>3</sub> reakciójában [Ru(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>] képződését észleltük. Az atmoszférikus nyomású H<sub>2</sub>-nel reagáltatott oldat <sup>13</sup>C-NMR spektrumában a H<sup>13</sup>COO<sup>-</sup> jelének intenzitása időben növekedett, és ezzel párhuzamosan *transz*-[H<sub>2</sub>Ru(H<sub>2</sub>O)(*m*tppms)<sub>3</sub>] keletkezett (*51. séma*).

A *cisz,fac*-[H<sub>2</sub>Ru(H<sub>2</sub>O)(*m*tppms)<sub>3</sub>]-ra jellemző NMR jelek azonban nem észlelhetők a spektrumban (a pH=8,3 pufferoldatban oldott [{Ru(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>] és 1 bar nyomású H<sub>2</sub> reakciójában kizárólag ez a részecske képződik).



*51. séma* A fahéjaldehid NaHCO<sub>3</sub> oldatban végzett hidrogénezésének javasolt mechanizmusa ( $n_{Ru} = 0,01$  mmol,  $n_{NaHCO3}$ :  $n_{mtppms}$ :  $n_{Ru} = 40:4:1$ , oldószer: 0,5 ml víz és 0,1 ml MeOD elegye)

Fahéjaldehid jelenlétében a transz-[H<sub>2</sub>Ru(H<sub>2</sub>O)(mtppms)<sub>3</sub>]-re jellemzőkkel azonos multiplicitású, de kissé eltolódott jelek is észlelhetők, amiből arra következtettünk (bár a folyamatot részleteiben nem vizsgáltuk), hogy a szubsztrátum a koordinált víz helyére lép be. E részecske további sorsát már a 49. sémán bemutattam, ezért ismételten nem részletezem.

Az 51. sémán javasolt mechanizmus alapján értelmezhető az előhidrogénezés jelentősége is, hiszen ekkor nemcsak a katalitikusan aktív transz-[H<sub>2</sub>Ru(H<sub>2</sub>O)(mtppms)<sub>3</sub>] képződik, de HCO<sub>2</sub><sup>-</sup> is. A 4.3.5.3. táblázatban olyan kísérletek adatait is feltüntettem, melyekben NaHCO<sub>3</sub> helyett ekvivalens mennyiségű NaHCO<sub>2</sub>-t használtunk promotorként.

Ilyen körülmények között mértük a legnagyobb konverziót. Fontos azonban hangsúlyozni, hogy az alkalmazott formiát mennyisége csak ötöde a fahéjaldehidének, azaz a ~80%-os konverzió nem származhat formiátról történő H-átviteli reakcióból, az csak az *51. sémán* jelzett katalitikus ciklus lejátszódásával érhető el.

Mindezek alapján: a fahéjaldehid [{Ru(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>] által katalizált hidrogénezésének kemoszelektivitását atmoszférikus H<sub>2</sub> nyomáson alapvetően a vizes oldat pH-ja határozza meg, de a C=C kötés redukciójának hatékonysága I<sup>-</sup>, míg a C=O kötésé katalitikus mennyiségű HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> vagy HCO<sub>2</sub><sup>-</sup> hozzáadásával növelhető. Az utóbbi ion nemcsak katalitikus mennyiségben, de H-forrásként is alkalmazható. A Na-formiátról való H-átviteli reakciót azonban az előbbiekkel szemben nem vizes-szerves kétfázisú rendszerben, hanem *izo*propanol-víz elegyben célszerűbb végezni. Amennyiben ilyen körülmények között telített aldehidet kívánunk előállítani, akkor Ru- helyett Rh-*m*tppms komplexet érdemes alkalmazni katalizátorként.

## 5. Összefoglalás

Átmenetifémek fémorganikus komplexeinek vizes közegű katalitikus alkalmazásait hosszabb ideig a megfelelő ligandumok hiánya hátráltatta. Az 1,3,5-triaza-7-foszfaadamantánt (pta) a K1 jelzésű közleményünk vezette be a homogén katalízisbe, és tette ismertté ezt, a kémia más területein is alig tanulmányozott vegyületet. Lényegesen több tapasztalat volt és van a monoszulfonált trifenilfoszfinnal (*m*tppms) kapcsolatban, ezért az alifás és az aromás foszfin bizonyos származékait, komplexeit és azok katalitikus jellemzőit több esetben párhuzamosan vizsgáltam.

Bár a két foszfin mérete és bázicitása is eltér, a legnagyobb különbségnek az bizonyult, hogy a pta bizonyos reaktánsokkal nem foszfinként hanem N-donor ligandumként lép kölcsönhatásba. Általánosan elfogadott az irodalomban, hogy –az urotropinhoz hasonlóan– a pta-nak csak egy N-atomja protonálható, de 58%-os HBr-dal készült oldatából (pta-H<sub>3</sub>)Br<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O kristályokat különítettünk el, és meghatároztuk e vegyület oxidációjakor keletkező {O=P(CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}Br<sub>3</sub> szilárd fázisú szerkezetét is. Ismert volt az is, hogy a pta benzilkloriddal ammóniumsót alkot, de elsőként határoztuk meg a (pta-Bn)Cl·H<sub>2</sub>O és a (pta-Bn)Cl·CH<sub>3</sub>OH mellett a (pta-R)(*m*tppms) ionpárok (R= Bn, butil, 4-Br-butil, hexil) molekulaszerkezeteit egykristály röntgendiffrakciós módszerrel. Felismerve, hogy a *m*tppms a guanidiniumionnal (guaH) is jól kristályosodó sókat alkot, meghatároztuk a *m*tppms-(guaH),

{*o*tppms-oxid}(guaH), {*m*tppts-oxid}-Na<sub>2</sub>(guaH)·0,5C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>·3H<sub>2</sub>O, *m*tppts-Na(guaH)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O és a *m*tppts-(guaH)<sub>3</sub>·(guaH)NO<sub>3</sub> szilárd fázisú molekulaszerkezeteit is. N-alkilezés révén nyertünk kétfogú kelátképző ligandumot (alkilezőszer: *1,4-bisz*-(klórmetil)-benzol), illetve szilárd hordozón, kovalens kötéssel rögzített foszfint (pta-MF; MF= Merrifield-gyanta, melynek –C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>Cl csoportja reagál a pta-val).

Mind a *m*tppms-t, mind a pta-t reagáltattuk aldehidekkel, de csak az aromás foszfinnal alakult ki foszfóniumsó, melyek közül hetet izoláltunk. A *m*tppms malein-, fumár- vagy krotonsavval eltérő mértékben képez adduktumot, és ezzel értelmeztük ugyanezen szubsztrátumok [RhCl(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>] által katalizált hidrogénezésekor a *m*tppms-felesleg okozta inhibíció hiányát vagy meglétét. A pta és a telítetlen dikarbonsavak (malein-, fumár-, citrakon-, mezakon- glutakon- és itakonsav) reakcióinak kapcsán is kimutattuk, hogy a dikarbonsavak geometriai izomerei közül a *transz*-változatok kevésbé reakcióképesek, és az addíció sebességére a C=C kötésben résztvevő C-atomok szubsztituáltságának foka is hatással van. Meghatároztuk a keletkezett foszfabetainok szilárd fázisú molekulaszerkezetét, és közülük a glutakonsavból származót AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>-tal reagáltatva előállítottunk egy vízoldható koordinációs polimert is, melynek ugyancsak megállapítottuk a szilárd fázisú szerkezetét.

Elsőként írtunk le pta-tartalmú Ni-, Pd-, Rh- és Ru-komplexeket, melyek előállításakor az adott fémion kloridionnal képzett sóját a 96%-os etanolban oldott pta-val együtt forraltuk. A *cisz*-[RuCl<sub>2</sub>(pta)<sub>4</sub>], a *cisz*-[RuCl<sub>2</sub>(pta)<sub>2</sub>(ptaH)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, a [RuCl<sub>4</sub>(ptaH)<sub>2</sub>]Cl·4H<sub>2</sub>O, a *cisz*-[RhCl<sub>2</sub>(ptaH)<sub>2</sub>]Cl és a *cisz*-[PdCl<sub>2</sub>(pta)<sub>2</sub>] molekulaszerkezetét meghatároztuk egykristály röntgendiffrakciós módszerrel, és jellemeztük a szilárd formában is elkülönített [PdCl(pta)<sub>3</sub>]Cl-t is. Kimutattuk, hogy a pta vizes közegben is képes redukálni mind a Ni<sup>2+</sup>-t, mind a Pd<sup>2+</sup>-t. A [M(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] képzésére alkalmazott módszerek adaptálásával nyert [M(pta)<sub>4</sub>] komplexek sósavas oldataiban kapott [M(pta-H)<sub>4</sub>]Cl<sub>4</sub> (M=Ni, Pd) és [Ni(pta)<sub>3</sub>(NO)]BPh<sub>4</sub> komplexek oldat- és szilárd fázisú molekulaszerkezetét is megállapítottuk.

A Ru(II)-komplexek előállítására ligandumcserén alapuló eljárásokat is kidolgoztunk kiindulási komplexként [RuHCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]-t vagy [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]-t használva. Az ilyen módon nyert [RuHCl(CO)(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>] vizes oldata szinte kizárólag  $[RuH(H_2O)(CO)(mtppms-Na)_3]^+$  kationt tartalmaz. A független módszerrel is előállított [RuH(H<sub>2</sub>O)(CO)(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>]BF<sub>4</sub> vizes oldatát hidroxidionnal titrálva а  $[RuH(OH)(CO)(mtppms-Na)_3], míg$ Cl<sup>-</sup>-nal titrálva a [RuHCl(CO)(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>] képződésére vonatkozó egyensúlyi állandókat határoztunk meg.

A [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] toluolos oldatát 4 ekvivalens pta vizes oldatával reagáltatva *transz*-[RuCl<sub>2</sub>(pta)<sub>4</sub>]-t, míg [pta]:[Ru]=3 arány mellett *mer,transz*-[RuCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(pta)<sub>3</sub>]-t kaptunk. Az utóbbi komplex és kloridion reakciójában *mer*-[RuCl<sub>3</sub>(pta)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> keletkezését igazoltuk, míg sósavas oldatban e folyamat mellett a foszfaurotropinok N-protonálódását is észleltük. A *mer*-[RuCl<sub>3</sub>(pta-H)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> és az abból fény hatására képződő *fac*-[RuCl<sub>3</sub>(pta-H)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> molekulaszerkezetét oldat- és szilárd fázisban egyaránt meghatároztuk.

A *mer,transz*-[RuCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(pta)<sub>3</sub>] vizes oldatában hő vagy fény hatására kialakuló kétmagvú komplexet azonosítottunk, melyet [{Ru(pta)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>3</sub>]Cl <sup>·</sup> 9H<sub>2</sub>O egykristályként különítettünk el. Ugyanez a komplex jön létre akkor is, ha *cisz*-[RuCl<sub>2</sub>(dmso)<sub>4</sub>] vagy a [{( $\eta^6$ - C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>)RuCl<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] vizes oldatait pta ( $n_{pta}/n_{Ru}=3$ ) jelenlétében besugározzuk. A *cisz*- [RuCl<sub>2</sub>(dmso)<sub>4</sub>] vizes oldatához fény kizárása mellett két ekvivalens alifás foszfint adva, *cisz*- *cisz-transz*-[RuCl<sub>2</sub>(dmso)<sub>2</sub>(P)<sub>2</sub>] komplexeket nyertünk ki. A (pta-Bn)Cl-t tartalmazónak csak oldatban, de a P = pta, (pta-H)Cl, (pta-Me)CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> ligandumokat tartalmazóknak szilárd fázisban is meghatároztuk a molekulaszerkezetét.

Kereskedelmi forgalomban kapható vízoldható Ru(II)-komplexekből is kiindultunk: pl. K<sub>2</sub>[RuCl<sub>5</sub>(NO)] és P=*m*tppms-Na, *m*tppts-Na<sub>3</sub> reakciójában [RuCl<sub>3</sub>(NO)(P)<sub>2</sub>] komplexeket állítottunk elő. Vizes oldataikban [RuCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(NO)(P)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, bázis hatására pedig [RuCl<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)(P)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> komplexek keletkeznek, és közel semleges oldatokban H<sub>2</sub>-nel reagálva [RuH(NO)(P)<sub>3</sub>] komplexekké alakulnak.

A [{( $\eta^6$ -arén)RuCl<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] (arén= C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>) vizes oldatához 4 ekv. *m*tppts Na-sóját vagy pta-t adva "in situ" alakítottunk ki [( $\eta^6$ -arén)RuCl(P)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>-t, mely H<sub>2</sub> hatására [( $\eta^6$ -arén)RuH(P)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>-é alakul. Az alifás foszfin esetén [( $\eta^6$ -arén)RuCl<sub>2</sub>(pta)], [( $\eta^6$ -arén)RuCl(H<sub>2</sub>O)(pta)]<sup>+</sup> és jóval kisebb mértékben *transz*-[RuCl<sub>2</sub>(pta)<sub>4</sub>] komplexek is képződnek, melyek H<sub>2</sub> hatására olyan Ru(II)-komplexekké alakulnak, melyekben a Cl<sup>-</sup> helyét H<sup>-</sup> foglalja el. A [{( $\eta^6$ -arén)RuCl<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] és 2 ekv. vízoldható foszfin metanolos reakcióiból a [( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)RuCl<sub>2</sub>(*m*tppms-guaH)]-t, a [( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)RuCl<sub>2</sub>(pta)]<sup>-</sup>H<sub>2</sub>O-t, a [( $\eta^6$ -C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>)Ru( $\eta^2$ -O<sub>2</sub>CO)(pta)]<sup>-</sup>2H<sub>2</sub>O-t és a [( $\eta^6$ -C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>)RuCl<sub>2</sub>(pta-Bn)]Cl<sup>-</sup>2H<sub>2</sub>O-t egykristályként is elkülönítettük. Az utóbbi komplex rögzített változatát is előállítottuk a Merrifield-gyantához kötött pta és a [{( $\eta^6$ -C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>)RuCl<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] reakciójában.

A [ $\{(\eta^6-C_{10}H_{14})RuCl_2\}_2$ ] és a (pta-Bn)(*m*tppms) reakciójában igazoltuk, hogy a kationos és az anionos foszfin –a közöttük levő elektrosztatikus kölcsönhatás révén– egy lépésben koordinálódik a kiindulási komplex Ru-ionjaihoz. Hídligandumként szolgál a pta és *bisz*-(klorometil)benzol reakciójában előállított 1,1'-[1,2-fenilén*bisz*(metilén)]*bisz*-3,5-diaza-1-azonia-7-foszfaadamantán is.

Több, különböző Ru-hidrid képződését észleltük [{RuCl(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>] pH=2-12 vizes oldataiban H<sub>2</sub> atmoszférában. Multinukleáris NMR-spektroszkópiai és pH-

potenciometrikus mérések alapján megállapítottuk, hogy savas oldatokban főként [HRuCl(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>] (<10%-ban [{HRu(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>] is) keletkezik, de jodidionok jelenlétében [HRuI(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>] képződik. Bázikus közegben pedig mindkét rendszerben *cisz,fac*-[H<sub>2</sub>Ru(H<sub>2</sub>O)(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>]-t azonosítottunk. Izomerjét, a *transz*-[H<sub>2</sub>Ru(H<sub>2</sub>O)(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>]-t is előállítottuk oly módon, hogy H<sub>2</sub> helyett Na-formiátot használtunk H-donorként. A Ru-hidrideket nem, de magát a [{RuCl(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>]-t szol-gél módszerrel heterogenizáltuk, és elsőként rögzítettük ugyanezzel a módszerrel a [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], a [RuCl<sub>2</sub>(P)<sub>3</sub>] és a [IrCl(CO)(P)<sub>2</sub>] (P=PPh<sub>3</sub>, *m*tppms-Na) komplexeket is.

Többféle katalitikus reakcióban elemeztük azokat a hatásokat, melyek akkor következtek be, amikor a PPh<sub>3</sub>-tartalmú katalizátort a vízoldható foszfint tartalmazó analógjára cseréltük. Azonosnak találtuk pl. az etilacetátban oldott szorbinsav [RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] által katalizált hidrogénezésének konverzióját és termékeloszlását a vízben oldott K-szorbát [RhCl(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>] által katalizált redukciójában mért értékekkel, azaz a szulfonálás nem változtatja meg a katalizátor hatékonyságát. A szorbinsav [RhCl(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>] által katalizátor hatékonyságát.

A komplexek szol-gél módszerrel történő rögzítésekor előnyösebbnek találtuk a vízoldható Ru(II)-, Rh(I)- és Ir(I)-*m*tppms komplexeket az analóg PPh<sub>3</sub>-tartalmúaknál. Az allilbenzol oldószermentes körülmények közötti izomerizálásában mind a hidrofíl, mind a hidrofób komplexek esetén az aktivitás Ru>Rh>Ir sorrendben változik. A [{RuCl(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>(µ-Cl)<sub>2</sub>] vizes oldata a pH-tól függő mértékben, de ugyancsak képes az allilbenzolt izomerizálni: maximális aktivitást pH~5 oldatokban mértünk.

Sajátos pH-függést tapasztaltunk az 1-alkén-3-ol alkán-3-onná való izomerizációs reakcióiban is, amikor [{RuCl(C=C=CPh<sub>2</sub>)(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>], [{RuCl(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>], Na<sub>2</sub>[CpRuX(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>] (X=Cl, CO) vagy [CpRuX(pta-Me)<sub>2</sub>](OTf)<sub>n</sub> (X=Cl, n=2; H<sub>2</sub>O, n=3) foszfát pufferben készült oldatait alkalmaztuk katalizátorként. A pH>5 oldatokban észlelt sebesség csökkenést a komplexek és a HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> kölcsönhatásával értelmezzük. A *m*tppms-t tartalmazó komplexek közül a [{RuCl(C=C=CPh<sub>2</sub>)(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>] és a Na<sub>2</sub>[CpRuCl(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>] a legaktívabb, de hatékonyságukat megközelíti a [CpRu(H<sub>2</sub>O)(pta-Me)<sub>2</sub>](OTf)<sub>3</sub> is.

A  $[(\eta^6-C_{10}H_{14})RuCl_2(P)]$  (P=pta, (pta-Bn)Cl, pta-MF) pH>10 pufferoldatokban vagy karbonátok jelenlétében katalizálja az allilalkoholok redoxizomerizációját. Leghatékonyabb a szilárd formában is elkülönített  $[(\eta^6-C_{10}H_{14})Ru(\eta^2-O_2CO)(pta)]$ , amely semleges vizes oldatban is elősegíti az izomerizációt. Na-formiát jelenlétében a *cisz-cisz-transz*- [RuCl<sub>2</sub>(dmso)<sub>2</sub>(P)<sub>2</sub>] komplexek is aktívak, de az allilalkoholokból nemcsak keton, de telített alkohol is képződik. Sokkal hatékonyabb azonban a komplexek prekurzora, a *cisz*-[RuCl<sub>2</sub>(dmso)<sub>4</sub>], és egyben szelektívebb is, mert a H-donor jelenlétének ellenére is kizárólagosan a keton képződését katalizálja.

A nitrilek hidratálását az irodalomban leírt  $[(\eta^6-C_{10}H_{14})RuCl_2(P)]$  komplexeknél (P=pta, (pta-Bn)Cl) hatékonyabban segítik elő azok az "in situ" katalizátorok, melyek  $[{(\eta^6-C_{10}H_{14})RuCl_2}_2]$  vagy *cisz*-[RuCl\_2(dmso)\_4] és a vízoldható alifás foszfinok vizes oldataiban képződnek. Legaktívabb a *cisz*-[RuCl\_2(dmso)\_4] és 3 ekv. (pta-Bn)Cl vizes oldata, mely levegőn is stabilis, és aktivitása többszöri felhasználáskor is alig csökken.

A [{( $\eta^6$ -arén)RuCl\_2}<sub>2</sub>] (arén= C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>) és a szulfonált foszfinok vizes oldatai nem katalizálják a nitrilek hidratálását, de elősegítik a HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> formiáttá való hidrogénezését. Ugyanez elérhető pta jelenlétében is, és akár az alifás, akár az aromás foszfint alkalmazzuk, a katalitikus aktivitás a [( $\eta^6$ -arén)RuH(P)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> komplexekhez rendelhető. A [RuCl<sub>3</sub>(NO)(P<sub>2</sub>] (P= *m*tppms-Na, *m*tppts-Na<sub>3</sub>) komplexek a HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> hidrogénezését csak CO<sub>2</sub> jelenlétében, azaz savasabb közegben katalizálják. A [RuH(NO)(P)<sub>3</sub>] komplexeknek tulajdonított aktivitás a semleges oldatokban a legnagyobb, de ez a hatékonyság a [{Ru(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>(µ-Cl)<sub>2</sub>]-ét nem éri el.

Oxovegyületek redukcióihoz *izo*propanolt is alkalmaztunk H-forrásként: az ebben a közegben oldott aceto- és propiofenonok redukcióját bázisok jelenlétében elősegítik az aminosavat (aa) tartalmazó, királis  $[(\eta^6-C_{10}H_{14})Ru(aa)Cl]$ ,  $[\{(\eta^6-C_{10}H_{14})Ru(aa\}_3]^{3+}$ ,  $[\{CpM (aa\}_3]^{3+}$  és [CpM(aa)Cl] (M=Rh, Ir) komplexek (szol-gél módszerrel heterogenizált formában is). Különböző paramétereket (pl. bázisok minősége és mennyisége, kloridion koncentráció, aminosavak összetétele, szerkezete) vizsgáltunk, és összefüggéseket tártunk fel e paraméterek és a reakciók konverzója, valamint enantioszelektivitása között. A telítetlen oxovegyületek redukcióival kapcsolatban megállapítottuk, hogy a *transz*-4-fenil-3-butén-2-onnak főként a C=C, míg a fahéjaldehidnek kizárólag a C=O kötése redukálódik.

Az aldehideket alkoholokká oly módon is átalakítottuk, hogy az aminosavat tartalmazó komplexeket *izo*propanol helyett 5 M-os Na-formiátban oldottuk. Ugyanilyen körülmények között Ru-pta komplexeket is alkalmaztunk, melyek aktivitását összehasonlítottuk az irodalomban leírt, [{RuCl(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>]-éval. A sorrend: [{RuCl(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>] > *transz*,*mer*-[RuCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(pta)<sub>3</sub>] > *transz*-[RuCl<sub>2</sub>(pta)<sub>4</sub>] >*cisz-cisz-transz*-[RuCl<sub>2</sub>(dmso)<sub>2</sub>(pta)<sub>2</sub>].

Azt találtuk, hogy a vizes-szerves kétfázisú folyamatoknál hatásosabb, ha a  $[{RuCl(mtppms-Na)_2}_2(\mu-Cl)_2]$ -t, az aldehidet és a Na-formiátot *izo*propanol-víz homogén

áioldahid faháiolkaholl

-106-

folyadékelegyekben oldjuk. A fahéjaldehid fahéjalkohollá való szelektív reakcióját ilyen körülmények között optimalizáltuk, és jelentős konverzió növekedést észleltünk. Ugyanezt úgy is elvégeztük, hogy katalizátorként [RhCl(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>]-t használtunk, de ebben az esetben szelektív C=C telítődés játszódott le. A 3-fenil-propanal sokkal gyorsabban képződik a folyadékelegyben, mint kétfázisú rendzerben, de ugyanezen katalizátorral a telített aldehidek alkoholokká való redukciójánál alig van különbség a kétféle kísérleti elrendezésben mért konverziókban.

A fahéjalkohol 3-fenil-propanallá való szelektív redukciója megvalósítható [{RuCl(*m*tppms-Na)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>] jelenlétében is atmoszférikus nyomású H<sub>2</sub>-nel, amennyiben a katalizátort savas közegben oldjuk. Az átalakulás mértéke fokozható, ha a vizes oldat NaI-t is tartalmaz, mert a keletkező [HRuI(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>] katalitikus aktivitása meghaladja a I<sup>-</sup> távollétében kialakuló [HRuCl(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>]-ét. A pH növelésével azonban I<sup>-</sup> jelenlététől függetlenül *cisz,fac*-[H<sub>2</sub>Ru(H<sub>2</sub>O)(*m*tppms-Na)<sub>3</sub>] keletkezik, ami a fahéjalkohol szelektív képződését idézi elő. A bázikus közegű redukció sebessége katalitikus mennyiségű HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (vagy HCO<sub>2</sub><sup>-</sup>) adagolásával növelhető, mert ekkor a *cisz,fac*-[Ru(H)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(*m*tppms)<sub>3</sub>]-nál aktívabb *transz*-[Ru(H)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(*m*tppms)<sub>3</sub>] képződik.

Összességében: nagy számban állítottunk elő új vízoldható tercier foszfinokat és átmenetifém komplexeket elsősorban a szulfonált trifenilfoszfinok és az 1,3,5-triaza-7foszfaadamantán (pta) származékaival. Az új vegyületek jellemzésére használt módszerek köréből említésre érdemes, hogy egykristály röntgendiffrakciós mérésekkel igen sok ligandum és komplex szilárd fázisú szerkezetét meghatároztuk. Ebben szerepet játszott a pta származékok és a velük képzett fémkomplexek jó kristályosodási hajlama, ugyanakkor a guanidinium-sók képzése révén jelentősen kiterjesztettük a szulfonált foszfinok röntgendiffrakciós vizsgálatának lehetőségét. Számos vízoldható Rh(I)-, Ru(II)- (kisebb számban Ni-, Pd-) tercier foszfin komplex esetében felderítettük a vizes közegben bekövetkező akválódási és más ligandumcsere valamint protonálódási/deprotonálódási egyensúlyokat. Meghatároztuk a H<sub>2</sub> és egyes hidrogén-donorok (pl. vizes formiát oldatok) hatására kialakuló fém-hidridek összetételét és szerkezetét (a pH és a H2 nyomás függvényében is). Kapcsolatot mutattunk ki az említett egyensúlyi folyamatok és az érintett komplexek katalitikus aktivitása között. A Rh(I)- és Ru(II)- (és kisebb részben Ir(I)-) komplexeket vizes oldatban, vizes/szerves kétfázisú rendszerekben és szilárd fázison rögzítve is sikerrel alkalmaztuk hidratálási, hidrogénezési, hidrogén átviteli, redoxi izomerizációs folyamatokban, köztük a HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/HCO<sub>2</sub><sup>-</sup> redoxi egyensúlyban is, ami a reverzibilis H<sub>2</sub>tárolásban gyakorlati jelentőséggel bírhat.
## 6. Irodalom

[1] Anastas P.T., Warner J.C.: Green *Chemistry: Theory and Practice*, OUP, Oxford, 1998.

[2] Multiphase Homogeneous Catalysis (szerkesztők: Cornils B., Herrmann W.A., Horváth

I.T., Leitner W., Mecking S., Olivier-Bourbigou H., Vogt D.), Wiley-VCH, Weinheim, 2005.

[3] (a) Joó F., Beck M.: Magy. Kém. Foly., 79 (1973) 189; (b) Joó F., Beck M.T.: React. Kinet. Catal. Lett., 2 (1975) 257.

[4] Kuntz E.: Rhone-Poulenc Recherche. FR Patent 2.314.910, 1975.

[5] (a) Daigle D.J., Pepperman A.B., Vail S.L.: *J. Heterocyclic Chem.*, 11 (1974) 407; (b) Daigle D.J., Pepperman A.B.: *J. Heterocyclic Chem.*, 12 (1975) 579

[6] (a) Phillips A.D., Gonsalvi L., Romerosa A., Vizza F., Peruzzini M.: *Coord. Chem. Rev.*, 248 (2004) 955; (b) Bravo J., Bolano S., Gonsalvi L., Peruzzini M.: *Coord. Chem. Rev.*, 254 (2010) 555; (c) *Phosphorus Compounds* (szerkesztők: Gonsalvi L., Peruzzini M) Catalysis by Metal Complexes 37. évf. (Springer, 2011); d) Guerriero A., Peruzzini M., Gonsalvi L.: *Coord. Chem. Rev.*, 355 (2018) 328.

[7] Darensbourg D. J., Kump R. L.: Inorg. Chem., 17 (1978) 2680.

[8] (a) Aqueous Organometallic Chemistry and Catalysis (szerkesztők: Horváth I.T., Joó F.), NATO ASI Series, 3. High Technology, Vol. 5., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1995; (b) Chaloner P.A., Esteruelas M.A., Joo F, Oro L.A.: Homogeneous Hydrogenation Kluwer, Dordrecht, 1994; (c) Joó F.: Aqueous Organometallic Catalysis (Catalysis by Metal Complexes) Kluwer, Dordrecht, 2001; (d) Aqueous Organometallic Catalysis (szerkesztők: Cornils B., Herrmann W.A.) VCH, Weinheim, 1998; (e) Joó F.: Biphasic catalysis (Encyclopedia of Catalysis, szerk.: Horváth I.T.) Wiley, New York, 2002, Vol.1, 737; (f) Multiphase Homogeneous Catalysis (szerkesztők: Cornils B., Herrmann W.A., Horváth I.T., Leitner W., Mecking S., Olivier-Bourbigou H., Vogt D.), Wiley-VCH, Weinheim, 2005; (g) Joó F., Kathó Á.: Two-Phase Aqueous Hydrogenations (Handbook of Homogeneous Hydrogenation, szerkesztők: Elsevier C.J., de Vries J.G.), Wiley-VCH, Weinheim, 2006, 1327; (h) Joó F., Kathó Á.: Water as green solvent for bulk chemicals (Handbook of Green Chemistry, szerk.: Li C.J.), Wiley-VCH, 2010, Vol.5, 389; (i) Joó F.: Hydrogenation of alkenes, alkynes, arenes and heteroarenes (Water in Organic Synthesis, Science of Synthesis; szerkesztő: Kobayashi S.), Thieme, Stuttgart, 2012, Vol.32, 95; (j) Metal-catalyzed Reactions in Water (szerkesztők: Dixneuf P., Cadierno V.), Wiley-VCH, Weinheim, 2013; (k) Organic Reactions in Water: Principles, Strategies and Applications (szerk.: Lindström M.U.) Blackwell Publishing, 2007.

[9] Horváth I.T. (szerkesztő): Catalysis in water (tematikus szám: 31 közlemény) J. Mol. Catal. A: Chem., 116 (1997) 1–309.

[10] (a) Joó F., Tóth, Z.: J. Mol. Catal., 8 (1980) 369; (b) Joó F., Tóth, Z.: Kémiai Közlemények, 61 (1984) 33; (c) Kalck P., Monteil F.: Adv. Organomet. Chem., 34 (1992) 219; (d) Joó F., Kathó Á.: J. Mol. Catal., 116 (1997) 3; (d) Joó F.: Acc. Chem. Res., 35 (2002) 738; (e) Dwars T., Oehme G.: Adv. Synth. Catal., 344 (2002) 239; (f) Sinou, D.: Adv. Synth. Catal., 344 (2002) 221; (g) Lindström M.U.: Chem. Rev., 102 (2002) 2751; (h) RajanBabu T.V., Yan Y.-Y., Shin, S.: Curr. Org. Chem., 7 (2003) 1759; (i) Shaughnessy K.H.: Chem. Rev., 109 (2009) 643; (j) Francos J., Cadierno V.: Catalysts, 7, (2017) 328; (k) Ríos-Lombardía N., García-Álvarez J., González-Sabín J.: Catalysts, 8, (2018) 75; (l) Kitanosono T., Masuda K., Xu P., Kobayashi S.: Chem. Rev., 118 (2018) 679.

[11] Ahrland S., Chatt J., Davies N.R., Williams A.A.: J. Chem. Soc., (1958) 276.

[12] (a) Kuntz E.G.: *CHEMTECH*, 17 (1987) 570; (b) Cornils B., Kuntz E.G.: *J. Organomet. Chem.*, 502 (1995) 177; (c) Cornils B., Hibbel J., Konkol W., Lieder B., Much J., Schmidt V., Wiebus E.: (Ruhrchemie AG). EP 0.103.810, 1982.

[13] vanDoorn J.A., Drent E., vanLeeuwen P.W.N., Meijboom N., van Oort A.B., Wife R.L.: (Shell Int. Research), European Patent EP 0280380, (1988).

[14] Wallow T.I., Goodson F.E., Novak B.M.: Organometallics, 15 (1996) 3708.

[15] (a) Sundaraju B., Achard M., Demerseman B., Gangavaram V.M., Toupe S.L., Bruneau C.: *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49 (2010) 2782; (b) Sundaraju B., Tang Z. Achard M., Gangavaram V.M., Toupe S.L., Bruneau C.: *Adv. Synth. Catal.*, 352 (2010) 3141; (c) Sahli Z., Sundaraju B., Demerseman B., Bruneau C.: *Org. Lett.*, 13 (2011) 3964; (d) Vacher A. Amar A., Camerel F., Moland Y., Latouche C., Roisnel T., Dorcet V., Boucekkine A., Akdas-Kilic H., Achard M.: *Dalton Trans.*, 48 (2019) 2128.

[16] Casalnuovo A.L., Calabrese J.C.: J. Am. Chem. Soc., 112 (1990) 4324.

[17] Darensbourg D.J., Bischoff C., Reibenspies J.H.: Inorg. Chem., 30 (1991) 1144.

- [18] Bartik T., Bartik B., Hanson B.E., Whitmire K.H., Guo I.: Inorg. Chem., 32 (1993) 5833
- [19] Roman P.J., Paterniti D.P., See R.F., Churchill M.R., Atwood J.D.: Organometallics, 16 (1997) 1484.

[20] Sánchez Delgado R.A., Medina M., López-Linares F., Fuentes A.: J. Mol. Catal. A: Chem., 116 (1997) 167.

- [21] Joó F., Beck M.T.: J. Mol. Catal., 24 (1984) 135.
- [22] Kovács J., Joó F., Bényei A.C., Laurenczy G.: Dalton Trans., (2004) 2336.
- [23] Evans I.P., Spencer A., Wilkinson G.J.: J. Chem. Soc. Dalton T., (1973) 204.
- [24] Bernard P., Biner M., Ludi A.: Polyhedron, 9 (1990) 1095.

[25] (a) Suarez T., Fontal B., Reyes M., Bellandi F., Contreras R.R., Millan E., Cancines P., Paredes D.: *Trans. Met. Chem.*, 28 (2003) 217; (b) Fontal B., Anzelotti A., Reyes M., Bellandi F., Suarez T., *Catal. Lett.*, 59 (1991) 187.

[26] (a) Wilson S.F., Osborn J.A.: J. Am. Chem. Soc., 93 (1971) 3068; (b) Bradley J.S., Wilkinson G.: Inorg Synth., 17 (1977) 73.

[27] (a) Zelonka R.A., Baird M.C.: *Can. J. Chem.*, 50 (1972) 3063; (b) Bennett M.A.: *J. C. S. Dalton Trans.*, (1974) 233.

[28] Bodensieck U., Meister A., Meister G., Rheinwald G., Stoeckli- Evans H., Süss-Fink G.: *Chimia*, 47 (1993) 189.

[29] (a) Buglyó P., Farkas E: *Dalton Trans.*, (2009) 8063; (b) Bíró L., Farkas E., Buglyó P.: *Dalton Trans.*, 41 (2012) 285.

- [30] Joó F., Somsák L., Beck M.T.: J. Mol. Catal., 24 (1984) 71.
- [31] James B.R.: Homogeneous Hydrogenaton, Wiley, New York (1973).
- [32] Joó F., Csiba P., Bényei A.: J. Chem. Soc. Chem. Comm., (1993) 1602.
- [33] Joó F., Kovács J., Bényei A.Cs., Nádasdi L., Laurenczy G.: Chem Eur. J., 7 (2001) 193.
- [34] Larpent C., Patin H.: Tetrahedron, 44 (1988) 6107.
- [35] (a) Joó F., Tóth Z., Beck M.T.: Inorg. Chim. Acta, 25 (1977) L64; (b) Tóth Z., Joó F., Beck M.T.: Inorg. Chim. Acta, 42 (1980) 153.
- [36] Okano T., Kaji M., Isotani S., Kiji J.: Tetrahedron Letters, 33 (1992) 5547.
- [37] (a) Narajan S., Muldoon J., Finn M.G., Fokin V.V., Kolb H.C., Sharpless K.B.: Angew.

Chem. Int. Ed., 44 (2005) 3275; (b) Chanda A., Fokin V.V.: Chem. Rev., 109 (2009) 725.

- [38] Dror Y., Manassen J.: J. Mol. Catal. 2 (1977) 219.
- [39] (a) McMorn P., Hutchings G.J.: *Chem. Soc. Rev.*, 33 (2004), 108; (b) Heitbaum M., Glorius F., Escher I.: *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45 (2006) 4732; c)Wang W., Cui L., Sun P., Shi P., Yue C., Li F.: *Chem. Rev.*, 118 (2018) 9843.
- [40] Hamidth H.H. Dann C. Casidai C. Jać F. Catal Cammun
- [40] Horváth H.H., Papp G., Csajági C., Joó F.: *Catal. Commun.*, 8 (2007) 442.
- [41] Gan W., Dyson P.J., Laurenczy G.: React. Kin. Catal. Lett., 98 (2009) 205.
- [42] Gan, W., Dyson P.J., Laurenczy G.: ChemCatChem., 5 (2013) 3124.
- [43] Blum J., Pickholtz Y: Izr. J. Chem., 7 (1969) 723.
- [44] Zoran A., Sasson Y. Blum J.: J. Org. Chem., 46 (1981) 255.

[45] Hassam M., Taher A., Arnott G.E., Green I.R., van Otterlo W.A.L.: Chem. Rev., 115 (2015) 5462.

[46] (a) Rosenfeld A., Avnir D., Blum J.: J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1993) 583; (b)

Blum J., Rosenfeld A., Polak N., Israelson O., Schumann H., Avnir D.: J. Mol. Catal. A: Chem., 107 (1996) 217.

[47] Hernandez M., Kalck P.: J. Mol. Catal. A: Chem., 116 (1997) 131.

[48] Fache E., Senocq F., Santini C., Basset J.M. : J. Mol. Catal., 72 (1992) 337.

[49] Fache E., Senocq F., Santini C., Basset J.M. : J. Mol. Catal., 72 (1992) 331.

[50] Grosselin J.M., Mercier C., Allmang G., Grass F.: Organometallics, 10 (1991) 2126.

[51] Hernandez M., Kalck P.: J. Mol. Catal. A: Chem., 116 (1997) 117.

[52] Bar R., Sasson Y., Blum J.: *J. Mol. Catal.*, 26 (1984) 327; (b) Bar R., Bar L.K., Sasson Y., Blum J.: *J. Mol. Catal.*, 33 (1985) 161.

[53] Liu Z.S., Rempel G.L.: J. Mol. Catal. A: Chem., 278 (2007) 228.

[54] (a) Joó F., Bényei A.: J. Organomet. Chem., 363 (1989) C19; (b) Bényei A., Joó F.: J. Mol. Catal., 58 (1990) 151.

[55] (a) Morton D., Cole-Hamilton D.J.: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1988) 1154; (b) Chowdhury R. L., Bäckvall J. E.: *J. Chem. Soc., Chem Commun.*, (1991) 1063.

[56] Ajjou A.N., Binet J-L.: J. Mol. Catal. A: Chem., 214 (2004) 203.

[57] Ding T.P., Kagan H.B.: J. Am. Chem. Soc., 94 (1972) 6429.

[58] Carmona D., Mendoza A., Lahoz F.J., Oro L.A., Lamata M.P., San Jose E.: J. Organomet. Chem., 396 (1990) C17.

[59] Hashiguchi S., Fujii A., Takehara J., Ikariya T., Noyori R.: J. Am Chem. Soc., 117 (1995) 7562.

[60] (a) Noyori R., Hashiguchi S.: Acc. Chem. Res., 30 (1997) 97; (b) Noyori R., Ohkuma T.: Pure Appl. Chem., 71 (1999) 1493; (c) Noyori R., Yamakawa M., Hashiguchi S.: J. Org. Chem., 66 (2001) 7931.

[61] Fujii A., Hashiguchi S., Uematsu N., Ikariya T., Noyori R.: J. Am Chem. Soc., 118 (1996) 2521.

[62] (a) Rhyoo H.Y., Yoon Y.A., Park H.J., Chung Y.K.: *Tetrahedron Letters*, 42 (2001) 5045; (b) Rhyoo H.Y., Park H.J., Chung Y.K.: *Chem. Commun.*, (2001) 2064; (c) Wu X.F., Li X.G., Hems W., King F., Xiao J.L.: *Org. Biomol. Chem.*, 2 (2004) 1818; (d) Wu X.F., Li

X.G., King F., Xiao J.L.: Angew. Chem. Int. Ed., 44 (2005) 3407.

[63] (a) Mellmann D., Sponholtz P., Junge H., Beller M.: *Chem. Soc. Rev.*, 45 (2016) 3954;
(b) Müller K., Brooks K., Autrey T.: *Energy Fuels*, 11 (2017) 12603; (c) Onishi N.,

Laurenczy G., Beller M., Himeda Y.: Coord. Chem. Rev., 373 (2018) 317.

[64] Inoue Y., Izumida H., Sakaki Y., Hashimoto H.: Chem. Lett., (1976) 863.

[65] Gassner F., Leitner W.: J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1993) 1465.

[66] Joó F., Laurenczy G., Nádasdi L., Elek J.: Chem. Commun., (1999) 971.

[67] Sordakis K., Tang C., Vogt L.K., Junge H., Dyson P.J., Beller M., Laurenczy G.: *Chem. Rev.*, 118 (2018) 372.

[68] (a) Fellay C., Dyson P.J., Laurenczy G.: *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47 (2008) 3966; (b) Fellay C., Dyson P.J., Laurenczy G.: International patent application No. 1 918247A; (c) Fellay C., Yan N., Dyson P.J., Laurenczy G.: *Chem.–Eur. J.*, 15 (2009) 3752.

[69] Papp, G.; Csorba, J.; Laurenczy, G.; Joó, F.: Angew. Chem. Int. Ed., 50 (2011) 10433.

[70] Darensbourg D.J., Yarbrough J.C., Lewis S.J.: Organometallics, 22 (2003) 2050.

[71] Daigle D.J., Pepperman A.B.: J. Chem. Eng. Data, 20 (1975) 448.

[72] (a) Navech J., Kraemer R., Majoral J.-P.: *Tetrahedron Letters*, 21 (1980) 1449; (b) Benhammou M., Kraemer R., Germa H., Majoral J.-P., Navech J.: *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, 14 (1982) 105.

[73] (a) Britvin N.S., Lotnyik A.: J. Am. Chem. Soc., 137 (2015) 11; (b) Britvin N.S., Rumiantsev A.M, Silyutina A.A., Padkina M.V.: ChemistrySelect, 2 (2017) 8721; (c) Guerriero A., Peruzzini M., Gonsalvi L.: Catalysts, 8 (2018) 88.

[74] Jogun K.H., Stezowski J.J., Fluck E., Weissgraeber H.J.: Z. Naturforsch., 33B (1978) 1257.

[75] Assmann B., Angermaier K., Paul M., Riede J., Schmidbaur H.: *Chem. Ber.*, 128 (1995) 891.

[76] Tang X., Zhang B., He Z., Gao R., He Z.: Adv. Synth. Catal., 349 (2007) 2007

[77] (a) Fisher K.J., Alyea E.C., Shahnazarian N.: Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem., 48

(1990) 37; (b) Darensbourg D.J., Robertson J.B., Larkins D.L., Reibenspies J.H.: Inorg.

Chem., 38 (1999) 2473; (c) Scolaro C., Bergamo A., Brescacin L., Delfino R., Cocchietto M.,

Laurenczy G., Geldbach T.J., Sava G., Dyson P.J.: J. Med. Chem., 48 (2005) 4161.

[78] Bush R.C., Angelici R.J.: Inorg. Chem., 27 (1988) 681.

[79] (a) Daigle D.J., Frank A.W.: Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem., 10 (1980) 255; (b)

Paúrová M., Císarová I., Lukes I., Kotek J.: Inorg. Chim. Acta, 469 (2018) 217.

[80] Huang R., Frost B.J.: Inorg. Chem., 46 (2007) 10962.

[81] (a) Wong G.W., Harkreader J.L., Mebi C.A., Frost B.J.: Inorg. Chem., 45 (2006)

6748; (b) Erlandsson M., Gonsalvi L., Ienco A., Peruzzini M., Inorg. Chem., 47 (2008)

8; (c) Wong G.W., Lee W.-C., Frost B.J.: Inorg. Chem., 47 (2008) 612.

[82] Schafer S., Frey W., Hashmi S.K., Cmrecki V., Luquin A., Laguna M.: *Polyhedron*, 29 (2010) 1925.

[83] Legrand F.-X., Hapiot F., Tilloy S., Guerriero A., Peruzzini M., Gonsalvi L., Monflier E.: *Appl. Catal. A.*, 362 (2009) 62.

[84] (a) Servin P., Laurent R., Gonsalvi L., Tristany M., Peruzzini M., Majoral J.P., Caminade A-M.: *Dalton Trans.*, (2009) 4432; (b) Servin P., Laurent R., Tristany M., Romerosa A., Peruzzini M., Garcia-Maroto F., Majoral J.P., Caminade A-M.: *Inorg. Chim. Acta*, 470 (2018) 106.

[85] Krogstad D.A., Gohmann K.E., Sunderland T.L., Geis A.L., Bergamini P., Marvelli L., Young V.G.: *Inorg. Chim. Acta*, 362 (2009) 3049.

[86] Forward J.M., Staples R.J., Fackler J.P.: Z. Kristallogr., 211 (1996) 129.

[87] Pruchnik F.P., Smolenski P.: Appl. Organomet. Chem., 13 (1999) 829.

[88] Kirillov A.M., Smolenski P., Haukka M., Guedes da Silva M.F.C., Pombeiro A.J.L.: *Organometallics*, 28 (1996) 1683.

[89] (a) Cortesi R., Bergamini P., Ravani L., Drechsler M., Costenaro A., Pinotti M.,

Campioni M., Marvelli L., Esposito E.: *Int. J. Pharm.*, 431 (2012) 176; (b) Bergamini P., Marvelli L., Marchi A., Vassanelli F., Fogagnolo M., Formaglio P., Bernardi T., Gavioli R., Sforza F.: *Inorg. Chim. Acta*, 391 (2012) 162.

[90] Mena-Cruz A., Lorenzo-Luis P., Romerosa A., Saoud M., Serrano-Ruiz M.: Inorg. Chem., 46 (1997) 6120.

[91] (a) Siele V.I.: *J. Heterocycl. Chem.*, 14 (1977) 337; (b) Darensbourg D.J., Ortiz C.G., Kamplain J.W.: *Organometallics*, 23 (2004) 1747.

[92] Krogstad D.A., Ellis G.S., Gunderson A.K., Hammrich A.J., Rudolf J.W., Halfen J.A.: *Polyhedron*, 26 (2007) 4093.

[93] Frost B.J., Bautista C.M., Huang R., Shearer J.: Inorg. Chem., 45 (2006) 3481.

[94] Lidrissi C., Romerosa A., Shaud M., Serrano-Ruiz M., Gonzalvi L., Peruzzini M.: Angew. Chem. Int. Ed., 44 (2005) 2568.

[95] Smolenski P., Benisvy L., da Silva M.F.C.G., Pombeiro A.J.L.: Eur. J. Inorg. Chem., 9 (2009) 1181.

[96] Serrano-Ruiz M., Romerosa A., Sierra-Martin B., Fernandez-Barbero A.: Angew. Chem. Int. Ed., 47 (2008) 8665.

[97] Mohr F., Falvello L.R., Laguna M.: Eur. J. Inorg. Chem., (2006) 3152.

[98] (a) Lis A., da Silva G.M.F.C., Kirillov A.M., Smolenski P., Pombeiro A.J.L.: *Cryst. Growth. Des.*, 10 (2010) 5244; (b) Jaros S.W., da Silva G.M.F.C., Krol J., Oliveira C.M., Smolenski P., Pombeiro A.J.L., Kirillov A.M.: *Inorg. Chem.*, 55, (2016) 1486; (c) Jaros S.W., da Silva G.M.F.C., Florek M, Smolenski P., Pombeiro A.J.L., Kirillov A.M.: *Inorg. Chem.*, 55, (2016) 5886.

[99] Zamisa S.J., Omondi B.: J. Coord. Chem. 69 (2016) 3043.

[100] Darensbourg M.Y., Daigle D.: Inorg. Chem., 14 (1975) 1217.

[101] Delerno J.R., Trefonas L.M., Darensbourg M.Y., Majeste J.: Inorg. Chem., 15 (1976) 816.

[102] Alyea E.C., Fisher K.J., Johnson S.: Can. J. Chem., 67 (1989) 1319.

[103] Laurenczy G., Joó F., Nádasdi L.: Inorg. Chem., 39, (2000) 5083.

[104] Allardyce C.S., Dyson P.J., Ellis D.J., Heath S.L.: Chem. Commun., (2001) 1396.

[105] (a) Dyson P.J., Sava G.: Dalton Trans., (2006) 1929; (b) Egger A.E., Hartinger C.G.,

RenFrew A., Dyson P.J.: J. Biol. Inorg. Chem., (2010) 919; (c) Ang W.H., Casini A., Sava G.,

Dyson P.J.: J. Organomet. Chem., 696 (2011) 989; (d) Nazarov A.A., Hartinger C.G., Dyson P.J.: J. Organomet. Chem., 751 (2014) 251; (e) Murray B.S., Babak M.V., Hartinger C.G.,

Dyson P.J.: Coord. Chem. Rev., 306 (2016) 86.

[106] Dyson P.J., Ellis D.J., Laurenczy G.: Adv. Synth. Catal., 345 (2003) 211.

[107] Cadierno V., Francos J., Gimeno J.: Chem. Eur. J., 14 (2008) 6601.

[108] Lee W.-C., Frost B.J.: Green Chem., 14 (2012) 62.

[109] (a) van der Drift R.C., Bouwman E., Drent E.: J. Organomet. Chem., 650 (2002) 1-24
(b) Uma R., Crévisy C., Grée R.: Chem. Rev., 103 (2003) 27; (c) Kuźnik N., Krompiec S.: Coord. Chem. Rev., 251 (2007) 222.

[110] (a) Cadierno V., Crochet P., Gimeno J.: *Synlett*, 8 (2008) 1105; (b) Lorenzo-Luis P., Romerosa A., Serrano-Ruiz M.: *ACS Catal.*, 2 (2012) 1079; (c) Crochet P., Cadierno V.: *Dalton Trans.*, 43 (2014) 12447.

[111] McGrath D.V., Grubbs R.H.: Organometallics, 13 (1994) 224.

[112] Csabai P., Joó F.: Organometallics, 23 (2004) 5640.

[113] Fekete M., Joó F.: Collect. Czech. Chem. Commun., 72 (2007) 1037.

[114] Cadierno V., Crochet P., García-Garrido S.E., Gimeno J.: Dalton Trans., (2004) 3635.

[115] Menéndez-Rodríguez L., Crochet P., Cadierno V.: J. Mol. Catal-A: Chem., 366 (2013) 390.

[116] Joó F., Kovács J., Kathó Á., Bényei A.C., Decuir T., Darensbourg D.J.: *Inorg. Synth.*, 32 (1998) 1.

[117] Herrmann W.A., Kohlpaintner C.W., Inorg. Synth., 32 (1998) 8.

[118] Hallman P.S., Stephenson T.A., Wilkinson G.: Inorg. Synth., 12 (1970) 237.

[119] (a) Vaska L., Di Luzio W.J.: J. Am. Chem. Soc., 83 (1961) 1262; (b) Ahmad N.,

Levison J.J., Robinson S.D., Uttley M.F.: Inorg. Synth., 15 (1974) 48.

[120] Sánchez-Delgado R.A., Rosales M., Andriollo A.: Inorg. Chem., 30 (1991) 1170.

[121] Romerosa A., Saoud M., Campos-Malpartida T., Lidrissi C., Serrano-Ruiz M.,

Peruzzini M., Garrido-Cardenas J.A., Garcia-Maroto F.: Eur. J. Inorg. Chem., (2007) 2803.

[122] Saoud M., Romerosa A., Peruzzini M.: Organometallics, 19 (2000) 4005.

[123] Mak T.C.W., Li W.-K., Yip W.-H.: Acta Cryst., (1983). C39, 134.

[124] García-Moreno E., Cerrada E., Bolsa M.J., Luquin A., Laguna M.: Eur. J. Inorg. Chem., (2013) 2020.

[125] Kathó Á., Udvardy A., Juhász P.: 16<sup>th</sup> Int. Symp. Hom. Catal., Florence, Italy, 2008; Book of Abstracts, P296.

[126] Atrian-Blasco E., Gascon S., Rodriguez-Yoldi J., Laguna M., Cerrada E.: *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2016) 2791.

[127] Burgoyne A.R., Kaschula C.H., Parker M.I., Smith G.S.: Eur. J. Inorg. Chem., (2016) 1267.

[128] Gulyás H., Benet-Buchholz J., Escudero-Adan E.C., Freixa Z., van Leeuwen P.W.N.M.: *Chem. Eur. J.*, 13 (2007) 3424.

[129] (a) Russell V.A., Etter M.C., Ward M.D.: J. Am. Chem. Soc., 116 (1994) 1941; (b) Holman K.T., Pivovar A.M., Swift J.A., Ward M.D.: Acc. Chem. Res., 34 (2001) 107.

[130] (a) Gulyás H., Bakos J.: *Inorg. Chim. Acta*, 357 (2004) 3094; (b) Bényei A.C., Gulyás H., Ozawa Y., Kimura K., Toriumi K., Kégl T., Bakos J.: *J. Organomet. Chem.*, 692 (2007) 1845.

[131] Burrows A.D., Harrington R.W., Mahon M.F., Teat S.J.: Eur. J. Inorg. Chem., (2003) 1433.

[132] Moiseev D.P., James B.R., Hu T.Q., Inorg. Chem. 46 (2007) 4704.

[133] Dal Canto R.A., Roskamp E.J.: J. Org. Chem., 57 (1992) 406.

[134] Bakhtiyarova Y.V., Sagdieva R.I., Galkina I.V., Galkin V.I., Cherkasov R.A., Krivolapov D.B., Gubaidullin A.T., Litvinov I.A.: *Russ. J. Org. Chem.*, 43 (2007) 207.

[135] Gimeno M.C., Laguna A.: Silver and Gold (*Comprehensive Coordination Chemistry II, szerk.: McCleverty J.A., Meyer T.J.*), Amsterdam: Elsevier Pergamon (2003) 911.

[136] Papp G., Horváth H., Laurenczy G., Szatmári I., Kathó Á., Joó F.: *Dalton Trans.*, 42 (2013) 521.

[137] Andriollo A., Bolívar A., López F.A., Páez D.E.: Inorg. Chim. Acta, 238 (1995) 187.

[138] Gans P., Sabatini A., Vacca A.: J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1985) 1195.

[139] Alessio E., Mestroni G., Nardin G., Attia W.M., Calligaris M., Sava G., Zorzet S.: *Inorg Chem.*, 27 (1988) 4099.

[140] Townsend R.E., Coskran K.J.: Inorg. Chem., 10 (1971) 1661.

[141] Pierpont C.G., Eisenberg R.: Inorg. Chem., 11 (1972) 1094.

[142] (a) Tokunaga M., Wakatsuki Y.: Angew. Chem. Int. Ed., 37 (1998) 2867; b) Tokunaga M., Suzuki T., Koga N., Fukushima T., Horiuchi A., Wakatsuki Y.: J. Am. Chem. Soc., 123 (2001) 11917.

[143] Kathó Á., Horváth H., Laurenczy G.: Proc. 13. Int. Symp Hom. Catal. Szept. 3-7, 2002, Tarragona, Spanyolország, P030.

[144] Kovács J., Decuir T., Reibenspies J.H., Joó F., Darensbourg D.J.: *Organometallics*, 19 (2000) 3963.

[145] Burke N.J., Burrows A.D., Mahon M.F., Warren J.E.: Inorg. Chim. Acta, 359 (2006) 3497.

[146] Díez J., Gamasa M.P., Lastra E., García-Fernández A., Tarazona M.P.: Eur. J. Inorg. Chem., (2006) 2855.

[147] Battistin F., Balducci G., Iengo E., Demitri N., Alessio E.: Eur. J. Inorg. Chem., (2016) 2850.

[148] Akbayeva D.N., Moneti S., Peruzzini M., Gonsalvi L., Ienco A., Vizza F.: Comp. Rend. Chim., 8 (2005) 1491.

[149] Mebi C.A., Frost B.J.: Inorg. Chem., 46 (2007) 7115.

[150] Girotti R., Romerosa A., Mañas S., Serrano-Ruiz M., Perutz R.N.: Inorg. Chem, 48 (2009) 3692.

[151] Girotti R., Romerosa A., Mañas S., Serrano-Ruiz M., Perutz R.N.: *Dalton Trans.*, 40 (2011) 828.

[152] Scolaro C., Hartinger C.G., Allardyce C.S., Keppler B.K., Dyson P.J., J. Inorg. Biochem., 102 (2008) 1743.

[153] Süss-Fink G., Meister A., Meister G.: Coord. Chem. Rev., 143 (1995) 97.

[154] Chatt J., Haytner R.G.: J. Chem. Soc., (1961) 896.

[155] Cotton F.A., Torralba R.C.: Inorg. Chem., 30 (1991) 2196.

[156] Anyushin A.V., Abramov P.A., Kompankov N.B., Sokolov M.N.: Russ. J. Inorg. Chem., 60 (2015) 871.

[157] Getty A.D., Tai C.C., Linehan J.C., Jessop P.G., Olmstead M.M., Rheingold A.L.: Organometallics, 28 (2009) 5466.

[158] Ramarou D.S., Makhubelab B.C.E., Smith G.S.: J. Organomet. Chem., 870 (2018) 23.

[159] Darensbourg D.J., White-Stafford N., Joó F., Reibenspies J.H.: J. Organomet. Chem., 488 (1995) 99.

[160] Chatt J., Leigh G. J., Slade R.M.,: J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1973) 2021.

[161] Raghuraman K., Pillarsetty N., Volkert W.A., Barnes C., Jurisson S., Katti K.V.: J. Am. Chem. Soc., 124 (2002) 7275.

[162] Jones R.A., Real F.M., Wilkinson G., Galas A.M.R., Hursthouse M.B., Malik K.M.A.: J. C. S. Dalton Trans., (1980) 511.

[163] Jones R.A., Rivers J.H.: Chem. Commun., 46 (2010) 4300.

[164] Darensbourg D.J., Robertson J.B., Larkins D.J., Reibenspies J.H.: Inorg. Chem., 38 (1999) 2473.

[165] Alyea E.C., Ferguson G., Kannan S.: Chem. Commun., (1998) 345.

[166] Alyea E.C., Ferguson G., Kannan S.: Polyhedron, 17 (1998) 2727.

[167] (a) Krogstad D.A., Cho J., DeBoer A.J., Klitzke J.A., Sanow W.R., Williams H.A., Halfen J.A.: *Inorg. Chim. Acta*, 359 (2006) 136; (b) Meij A.M.M., Otto S., Roodt A.: *Inorg. Chim. Acta*, 358 (2005) 1005.

[168] Ellis J.W., Harrison K.N., Hoye P.A.T., Orpen A.G., Pringle P.G., Smith M.B.: *Inorg. Chem.*, 31 (1992) 3026.

[169] Britvin S.N., Rumyantsev A.M., Silyutina A.A., Padkina M.V.: ChemistrySelect 2 (2017) 8721.

[170] Coulson D.R.: Inorg. Synth., 13 (1972) 121.

[171] Cermak J., Kvicalova M., Blechta V.: Collect. Czech. Chem. Commun., 62 (1977) 355.

[172] Kuran W., Musco A.: Inorg. Chim. Acta, 12 (1975) 187.

[173] Seddon K.R., Smedley S.M.: J. Organomet. Chem., 341 (1988) 535.

[174] Elbaze G, Dahan F, Dartiguenave M, Dartiguenave Y.: Inorg. Chim. Acta, 87 (1984) 91.

[175] (a) Cadierno V., Díez J., Francos J., Gimeno J.: *Chem. Eur. J.*, 16 (2010) 9808; (b) García-Álvarez R., Díez J., Crochet P., Cadierno V.: *Organometallics*, 29 (2010) 3955; (c) García-Garrido S.E., Francos J., Cadierno V., Basset, J. M., Polshettiwar V.: *ChemSusChem* 4 (2011) 104; (d) García-Álvarez R., Francos J., Crochet P., Cadierno V.: *Tetrahedron Lett.*, 52 (2011) 4218; (e) Nirmala M., Adinarayana M., Ramesh K., Maruthupandi M., Vaddamanu M., Raju G., Prabusankar G.: *New J. Chem.*, 42 (2018) 15221.

[176] Misra A.K., Bokor É., Kun S., Bolyog-Nagy E., Kathó Á., Joó F., Somsák L.: *Tetrahedron Lett.*, 56 (2015) 5995.

[177] (a) Heinen J., Tupayachi M.S., Driessen-Hölscher B.: *Catal. Today.*, 48 (1999) 273; (b) Driessen-Hölscher B., Heinen J.: *J. Organomet. Chem.*, 570 (1998) 141; (c) Steines S., Englert U., Driessen-Hölscher B.: *Chem. Commun.*, (2000) 217; (d) Niessen H.G., Schleyer D., Wiemann S., Bargon J., Steines S., Driessen-Hölscher B.: *Magn. Reson. Chem.*, 38 (2000) 747.

[178] Iraqi A., Fairfax N.L., Preston S.A., Cupertino D.C., Irvine D.J., Cole-Hamilton D.J.: *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1991) 1929.

[179] Joó F., Papp É., Kathó Á.: Top Catal., 5 (1998) 113.

[180] Powell K.J., Brown P.L., Byrne R.H., Gajda T., Hefter G., Sjöberg S., Wanner H.: *Pure Appl. Chem.*, 77 (2005) 739.

[181] Kovács G., Nádasdi L., Laurenczy G., Joó F.: Green Chem., 5 (2003) 213.

[182] Laurenczy G., Jedner S., Alessio E., Dyson P.J.: *Inorg. Chem. Commun.*, 10 (2007) 558.

[183] Habtemariam A., Melchart M., Fernandez R., Parsons S., Oswald I.D.H., Parkin A., Fabbiani F.P.A., Davidson J.E., Dawson A., Aird R.E., Jodrell D.I., Sadler P.J.: *J. Med. Chem.*, 49 (2006) 6858.

[184] Biancalana L., Abdalghani I., Chiellini F., Zacchini S., Pampaloni G., Crucianelli M., Marchetti F.: *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2018) 3041.

[185] (a) Ohta T., Nakahara S., Shigemura Y., Hattori K., Furukawa I.: *Chem. Lett.*, (1998) 491; (b) Ohta T., Nakahara S., Shigemura Y., Hattori K., Furukawa I.: *Appl. Organomet. Chem.*, 15 (2001) 699.

[186] Thorpe T., Blacker J., Brown S.M., Bubert C., Crosby J., Fitzjohn S., Muxworthy J.P., Williams J.M.J.: *Tetrahedron Lett.*, 42 (2001) 4041.

[187] Purgel Mihály személyes közlése

[188] Ito M., Hirakawa M., Murata K., Ikariya T.: Organometallics, 20 (2001) 379.

[189] (a) Dub P.A., Henson N.J., Martin R.L., Gordon J.C.: J. Am. Chem. Soc., 136 (2014)

3505; (b) Hadzovic A., Song D., MacLaughlin C.M., Morris R.H.: Organometallics, 26 (2007) 5987.

[190] Tada E.B., Novaki L.P., El Seoud O.A.: J. Phys. Org. Chem., 13 (2000) 679.

[191] Valvani S.C., Yalkowsky S.H., Roseman T.J.: J. Pharm. Sci., 70 (1981) 502.

[192] Rossin A., Kovács G., Ujaque G., Lledós A., Joó F.: Organometallics, 25 (2006) 5010.

[193] Kovács G., Ujaque G., Lledós A., Joó F.: Organometallics, 25 (2006) 862.

[194] Papp G., Elek J., Nádasdi L., Laurenczy G., Joó F.: Adv. Synth. Catal., 345 (2003) 172.

## 7. Az értekezéshez felhasznált közlemények

K1. D.J. Darensbourg, F. Joó, M. Kannisto, <u>Á. Kathó</u>, J.H. Reibenspies: Water-Soluble Organometallic Compounds. 2. Catalytic Hydrogenation of Aldehydes and Olefins by New Water-Soluble 1,3,5-Triaza-7-phosphaadamantane Complexes of Ruthenium and Rhodium; *Organometallics*, 11 (1992) 1990-1993.

K2. A. Bényei, J.N.W. Stafford, <u>Á. Kathó</u>, D.J. Darensbourg, F. Joó: The Effect of Phosphonium Salt Formation on the Kinetics of Homogeneous Hydrogenations in Water utilizing a Rhodium meta-Sulfonatophenyl-diphenylphosphine Complex; *J. Mol. Catal.*, 84 (1993) 157-163.

K3. D.J. Darensbourg, F. Joó, <u>Á. Kathó</u>, J.N.W. Stafford, A. Bényei, J.H. Reibenspies: Nucleophilic Addition of a Water-Soluble Phosphine to Aldehydes. Isolation of (1-Hydroxyalkyl)-phosphonium Salts and the Crystal Structure of the (1-Methoxy-1-benzyl)-(m-sulphonatophenyl)-diphenylphosphonium Salt; *Inorg. Chem.*, 33 (1994) 175-177.

K4. D.J. Darensbourg, F. Joó, M. Kannisto, <u>Á. Kathó</u>, J.H. Reibenspies, D.J. Daigle: Water Soluble Organometallic Compounds.4. Catalytic Hydrogenation of Aldehydes in an Aqueous Two-Phase Solvent System Using a 1,3,5-Triaza-7-phosphaadamantane Complex of Ruthenium; *Inorg. Chem.*, 33 (1994) 200-208.

K5. H. Sertchook, D. Avnir, J. Blum, F. Joó, <u>Á. Kathó</u>, H. Schumann, R. Weinmann, S. Wernik: Sol-gel entrapped lipophilic and hydrophilic ruthenium-, rhodium-, and iridium-

phosphine complexes as recyclable isomerization catalysts; J. Mol. Catal. A. Chem., 108 (1996) 153-160.

K6. D.J. Darensbourg, T.J. Decuir, N.W. Stafford, J.B. Robertson, J.D. Draper, J.H. Reibenspies, <u>Á. Kathó</u>, F. Joó: Water-Soluble Organometallic Compounds. 6. Synthesis, Spectral Properties, and Crystal Structures of Complexes of 1,3,5-Triazaphosphaadamantane with Group 10 Metals; *Inorg. Chem.*, 36 (1997) 4218-4226.

K7. F. Joó, J. Kovács, A. Cs. Bényei, <u>Á. Kathó</u>: Solution pH: The Selectivity Switch in Aqueous Organometallic Catalysis. The Ruthenium-Sulfonated Phosphane-catalyzed Hydrogenation of Unsaturated Aldehydes; *Angewandte Chemie*,110 (1998) 1024-1026, *Angewandte Chemie Int. Ed. Engl.*, 37 (1998) 969-970.

K8. F. Joó, J. Kovács, A. Cs. Bényei, <u>Á. Kathó</u>: The effects of pH on the molecular distribution of water soluble ruthenium(II) hydrides and its consequences on the selectivity of the catalytic hydrogenation of unsaturated aldehydes; *Catal. Today*, 42 (1998) 441-448.

K9. D. Carmona, F. J. Lahoz, R. Atencio, L. A. Oro, M. Pilar Lamata, F. Viguri, E. San José, C. Vega, J. Reyes, F. Joó, <u>Á. Kathó</u>: Trimerization of Cationic Fragments [( $\eta$ -ring)M(Aa)]<sup>+</sup> [( $\eta$ -ring)M=( $\eta$ <sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Rh, ( $\eta$ <sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Ir, ( $\eta$ <sup>6</sup>-*p*-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>*i*-Pr)Ru; Aa= $\alpha$ -amino acidate] with Chiral Self-Recognition: Synthesis, Characterization, Solution Studies and Catalytic Reactions of the Trimers [{( $\eta$ -ring)M(Aa)}](BF<sub>4</sub>)<sub>3</sub>; *Chem. Eur. J.*, 5 (1999) 1544-1564.

K10. <u>Á. Kathó</u>, D. Carmona, F. Viguri, C. D. Remacha, J. Kovács, F. Joó, L. A. Oro: Enantioselective hydride transfer hydrogenation of ketones catalyzed by  $[(\eta^6-p-cymene)Ru(aminoacidato)Cl]$  and  $[(\eta^6-p-cymene)Ru(aminoacidato)]_3(BF_4)_3$  complexes; *J. Organomet. Chem.*, 593-594 (2000) 299-306.

K11. <u>Á. Kathó</u>, A.C. Bényei, F. Joó, M. Sági: Formation and solid state structures of highly crystalline guanidinium salts of sulfonated tertiary phosphanes; *Adv. Synth. Catal.*, 344 (2002) 278-282.

K12. <u>Á. Kathó</u>, Zs. Opre, G. Laurenczy, F. Joó: Water-soluble analogs of  $[RuCl_3(NO)(PPh_3)_2]$  and their catalytic activity in the hydrogenation of carbon dioxide and bicarbonate in aqueous solution; *J. Mol. Catal. A. Chem.*, 204-205 (2003) 143-148.

K13. H. Horváth, G. Laurenczy, <u>Á. Kathó</u>: Water-soluble ( $\eta^6$ -arene)ruthenium(II)phosphine complexes and their catalytic activity in the hydrogenation of bicarbonate in aqueos solution; *J. Organomet. Chem.*, 689 (2004) 1036-1045.

K14. G. Papp, H. Horváth, <u>Á. Kathó</u>, F. Joó: Aqueous Organometallic Chemistry. Synthesis and Solution Equilibria of Trisodium Carbonylchlorotris[3-(diphenylphosphino- $\kappa P$ )benzenesulfonato]-hydridoruthenate(3-) ([RuH(Cl)(CO){m-(Ph<sub>2</sub>P)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>3</sub>Na}]) and Trisodium-Aquacarbonyltris[3-(diphenylphosphino- $\kappa P$ )benzenesulfonato]-hydridoruthenate

(2-)Tetrafluoroborate(1-),  $(RuH(CO)(H_2O)-\{m-(Ph_2P)-C_6H_4-SO_3Na\}_3][BF_4];$  Helvetica Chimica Acta, 88 (2005) 566-573

K15. T. Campos-Malpartida, M. Fekete, F. Joó, <u>Á. Kathó</u>, A. Romerosa, M. Saoud, W. Wojtków: Redox Isomerization of Allylic Alcohols Catalysed by Water-soluble Ruthenium Complexes in Aqueous Systems; *J. Organometal. Chem.*, 693 (2008) 468-474.

K16. A. Udvardy, <u>Á. Kathó</u>: Hydrogenation Of Sorbic Acid In Mono- And Biphasic Systems Catalyzed By Rh(I)- Phosphine Complexes; *React. Kinet. Catal. Lett.*, 95 (2008) 81-87.

K17. B. Gonzalez, P. Lorenzo-Luis, M. Serrano-Ruiz, É. Papp, M. Fekete, K. Csépke, K. Ősz, <u>Á. Kathó</u>, F. Joó, A. Romerosa:Catalysis of redox isomerization of allylic alcohols by  $[RuCl(Cp)(mPTA)_2](OSO_2CF_3)_2$  and  $[Ru(H_2O)(Cp)(mPTA)_2](OSO_2CF_3)_3$ . Unusual influence of the pH and interaction of phosphate with catalyst on the reaction rate; *J. Mol. Catal. A. Chem.*, 326 (2010) 15-20.

K18. A. Udvardy, A. Cs. Bényei, <u>Á. Kathó</u>: The dual role of cis-[RuCl<sub>2</sub>(dmso)<sub>4</sub>] in the synthesis of new water-soluble Ru(II)-phosphane complexes and in the catalysis of redox isomerization of allylic alcohols in aqueous-organic biphasic systems; *J. Organomet. Chem.*, 717 (2012) 116-122.

K19. A. Udvardy, A. Cs. Bényei, P. Juhász, F. Joó, <u>Á. Kathó</u>: Two in one: Charged tertiary phosphines held together by ionic or covalent interactions as bidentate phosphorus ligands for synthesis of half-sandwich Ru(II)-complexes; *Polyhedron*, 60 (2013) 1-9.

K20. E. Bolyog-Nagy, A. Udvardy, F. Joó, <u>Á. Kathó</u>: Efficient and selective hydration of nitriles to amides in aqueous systems with Ru(II)- phosphaurotropine catalysts; *Tetrahedron Letters*, 55 (2014) 3615-3617.

K21. I. Szatmári, G. Papp, F. Joó, <u>Á. Kathó</u>: Unexpectedly fast catalytic transfer hydrogenation of aldehydes by formate in 2-propanol-water mixtures under mild conditions; *Catal. Today*, 247 (2015) 14-19.

K22. <u>Á. Kathó</u>, I. Szatmári, G. Papp, F. Joó: Effect of 2-Propanol on the Transfer Hydrogenation of Aldehydes by Aqueous Sodium Formate using a Rhodium(I)-Sulfonated Triphenylphosphine Catalyst; *Chimia*, 69 (2015) 339-344.

K23. A. Udvardy, M. Purgel, T. Szarvas, F. Joó, <u>Á. Kathó</u>: Synthesis and structure of stable water-soluble phosphonium-alkanoate zwitterions derived from 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane; *Structural Chemistry*, 26(2015) 1323-1334.

K24. E. Bolyog-Nagy, A. Udvardy, Á. Barczáné-Bertók, F. Joó, <u>Á. Kathó</u>: Facile synthesis of  $[Ru(\eta^2-O_2CO)(pta)(\eta^6-p-cymene)]$ , an outstandingly active Ru(II) half-sandwich complex for redox isomerization of allylic alcohols; *Inorg. Chim. Acta*, 455 (2017) 514-520.

K25. A. Udvardy, M. Serrano-Ruiz, V. Passarelli, E. Bolyog-Nagy, F. Joó, <u>Á. Kathó</u>, A. Romerosa: Synthesis and catalytic activity of new, water-soluble mono- and dinuclear

-117-

ruthenium(II) complexes containing 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane: study of the effect of the visible light; *Inorg. Chim. Acta*, 470 (2018) 82-92.

K26. I. Szatmári, G. Papp, F. Joó, <u>Á. Kathó</u>: Promoter effect of bicarbonate in hydrogenation of cinnamaldehyde catalyzed by a water-soluble Ru(II)-phosphine complex; *Inorg. Chim. Acta*, 472 (2018) 302-306.

## Köszönetnyílvánítás

Beck Mihály akadémikus elsőként aktivált kismolekulákat vízben oldott Ru- és Rh-foszfin katalizátorokkal az 1970-es évek elején, amikor ezt az oldószert összeférhetetlennek hitték a fémorganikus komplexekkel. A szokványostól eltérő gondolkodását magam is megcsodálhattam, amikor a Hg- és Fe-ciano komplexek kutatása során munkakapcsolatba kerültünk. Értekezésemmel az Ő emléke előtt kívánok tisztelegni.

A vizes közegű fémorganikus katalízis Joó Ferenc vezetésével vált a Fizikai Kémiai Tanszék egyik meghatározó kutatási témájává. Hosszú volna felsorolni az anyagi forrásokat, melyek lehetővé tették e vizsgálatokat. Említésre méltó, hogy az utolsó években a kutatás a GINOP-2.3.2-15-2016-00008 számú projekt keretében, az Európai Unió támogatásával, az Európai Regionális Fejlesztési Alap társfinanszírozásával valósult meg

Jelentős azon hazai és külföldi kutatók, hallgatók száma is, akik közvetlenül vagy közvetetten segítették e disszertáció elkészültét. Megkülönböztetett köszönet jár mindazoknak a kollégáknak, akik az értekezés alapjául szolgáló közlemények társszerzői. Külön megemlítem a PhD-hallgatóim (Győrváriné Dr. Horváth Henrietta, Dr. Udvardy Antal, Dr. Szatmári Imre és Bolyog-Nagy Evelin) precíz, odaadó munkáját, valamint a kutatócsoport vezetőjének a felbecsülhetetlen hozzájárulását.

Sokat jelentett, hogy nemcsak a Fizikai Kémiai Tanszék, de a Kémiai Intézet munkatársainak többsége is támogatott. Voltak, akik mérésekben, diszkussziókban közreműködtek, mások egy-két baráti szóval lendítettek át a kudarcokon, vagy velem együtt örültek az eredményeknek.

Hálásan köszönöm családom megértését, türelmét, szeretetét.