

Homogén katalízis többfázisú folyadékrendszerekben

Az OTKA T043365 kutatási pályázat (2003-2006) zárójelentése

Joó Ferenc

Debreceni Egyetem, Fizikai Kémiai Tanszék

Bevezetés

A kutatás fő célja olyan homogén katalitikus rendszerek vizsgálata volt, melyekben a katalizátor és a szubsztrátum két, egymással korlátozottan elegyedő folyadékfázisban, egymástól elválaszthatóan volt jelen. Az ilyen folyamatok közül elsősorban a vizes/szerves kétfázisú rendszerekben végbemenő reakciókat tanulmányoztuk, kisebb mértékben azonban az un. ionfolyadékokat is alkalmaztuk oldószerként. A víz és az ionfolyadékok az un. alternatív oldószerek közé tartoznak, melyekkel sok esetben helyettesíthetők a környezetre veszélyes szerves oldószerek. A vizsgálatokhoz szükség volt új típusú, vízben ill. ionfolyadékokban oldódó ligandumok és fémkomplexek szintézisére és jellemzésére. A katalizátorok működési mechanizmusát, a katalizált folyamatok molekuláris részleteit a katalitikus reakciók kinetikájának tanulmányozásával, köztitermékeinek azonosításával derítettük fel. A kísérleti eredmények értelmezésére több ízben alkalmaztunk elméleti számításokat. Az oldható katalizátorok mellett azok szilárd hordozón rögzített változatait is előállítottuk és alkalmaztuk. A környezeti szempontból fontos folyamatok közül legnagyobb részletességgel a szén-dioxid, hidrogén-karbonátok és karbonátok hidrogénezését vizsgáltuk.

A következőkben az elért eredményeket a vizsgált folyamatok, a katalizátor típusa ill. az alkalmazott vizsgálati módszer szerint csoportosítva ismertetjük, ezek a nagyobb területek azonban több ízben átfednek

A jelen záróbeszámolóban csak a pályázat keretében folytatott kutatások eredményeit bemutató publikációkra hivatkozunk, *a zárójelentés részét képező publikációjegyzék sorszámozása szerint.*

1. Szén-dioxid és származékai katalitikus hidrogénezése

Ismeretes, hogy amin adalékok jelenlétében a CO₂ különféle Rh(I)- és Ru(II)-foszfin komplexekkel jó hatásfokkal hidrogénezhető hangyasavvá, az aminnal sztöchiometrikus arányban. Ismert továbbá, hogy vizes oldatban a hidrogén-karbonátok is hidrogénezhetők, megfelelő vízdoldható katalizátorokkal, így pl. $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ és $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ komplexekkel (mtppps = *m*-monoszulfonált trifenil-foszfin). Ugyanakkor nem megoldott a folyamatok olyan vezetése, hogy azokban *szabad* hangyasav képződjön, továbbá a hangyasav közvetlen felhasználása sem további szintézisekre, pl. olefinek hidrokáboxilezésére.

NaHCO₃ hidrogénezése vizes oldatban

A pályázat keretében $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ és $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{mtppps})_2]$ katalizátor alkalmazásával hidrogéneztük a NaHCO₃-t vizes oldatban és kemometriai módszereket alkalmaztunk a reakció kinetikájának és mechanizmusának tanulmányozására. *Az eredményeket közöltük.[3, 6]*

Részletesen megvizsgáltuk az $[\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6\text{RuCl}_2\}_2]$ és az $[\{\eta^6\text{-p-cimolRuCl}_2\}_2]$ un. fél-szendvics komplexek és vízdoldható tercier foszfinok (mtppps, mtppts, pta; mtppts =

trisz(*m*-szulfofenil)foszfin, pta = 1,3,5-triaza-7-foszfaadamantán) reakciójában vizes oldatban, argon ill hidrogén atmoszférában képződő részecskék összetételét és oldatfázisú szerkezetét (^1H , ^{31}P NMR spektroszkópia, 1-60 bar H_2 nyomás alatt). Megállapítottuk, hogy a kialakuló Ru-hidridek jó aktivitással katalizálják a hidrogén-karbonát hidrogénezését (NaHCO_3 oldatban, enyhe körülmények között). Az $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}(\text{pta})_2]^+$ komplex esetében, pta feleslegben, különösen hosszabb reakciók során olyan hidrido-Ru részecskék is kialakulnak, melyek nem tartalmaznak $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ -ligandumot, s melyek a $[\text{RuCl}_2(\text{pta})_4]$ komplex hidrogénezésekor is képződnek. A kinetikai tapasztalat azonban azt mutatja, hogy a hidrogén-karbonát hidrogénezése jóval gyorsabb, mint a benzol ligandum elvesztése, ezért a hidrogénezés katalízisében valószínűleg az arén-Ru-hidridek játszanak szerepet. Az eredményeket közöltük.[7]

Kalcium karbonát hidrogénezése vizes szuszpenzióban

Részletesen megvizsgáltuk CaCO_3 és bázisos magnézium karbonát hidrogénezését vizes szuszpenzióban, CO_2 nyomás alatt, $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtpms})_2\}_2]$ és $[\text{RhCl}(\text{mtpms})_3]$ katalizátor alkalmazásával. A szén-dioxid és víz együttes hatására a Ca- és Mg-karbonátok feloldódnak és a reakció valójában az így képződő Ca- ill. Mg-hidrogénkarbonát hidrogénezése Ca- ill. Mg-formiáttá (a Ca-formiátot cserzőanyagként továbbá szilársok adalékanyagaként használják). A hidrogénezés –bár lassan- de már igen enyhe körülmények között végbemegy. Magasabb hőmérsékleten a reakciók kezdeti sebessége nagyobb, de a termék formiát katalizált bomlása miatt a maximálisan elérhető formiát koncentráció kisebb, mint alacsony hőmérsékleteken. Legfontosabb megállapításunk az, hogy CaCO_3 alkalmazásakor a maximális formiát koncentráció jelentősen meghaladja a Ca-ra számított sztöchiometrikus mennyiséget, azaz a termékelegyben szabad hangyasav is jelen van. Ezt korábban csak egyes amin adalékok, pl. NEt_3 esetében észlelték. Az eredményeket részben közöltük.[3, 11]

Kísérleteket tettünk a hangyasav közvetlen beépítésére olefinekbe és alkinekbe. A fenilacetilén és HCOOH nem-katalizált reakciója az irodalomban ismert de csak tömény hangyasavban játszódik le, főterméke acetofenon. Az általunk megvizsgált komplexek, $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtpms})_2\}_2]$ és $[\text{RhCl}(\text{mtpms})_3]$ nem fejtettek ki katalitikus hatást erre a reakcióra. Néhány esetben azonban fahéjsavat tudtunk kimutatni -bár igen kis mennyiségben- ami a HCOOH fenilacetilénre történő anti-Markovnyikov addíciójának terméke.

A szén-dioxid és a hidrogénkarbonát vizes közegű hidrogénezését kvantumkémiai számításokkal is vizsgáltuk (az eredményeket lásd alább).

A szén-dioxid homogén katalitikus hidrogénezéséről *összefoglaló közleményt jelentettünk meg.* [9]

2. H-D csere katalízise vízben Rh- és Ru-foszfin komplexekkel

Felismertük, hogy a $[\text{RhCl}(\text{mtpms})_3]$, a $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtpms})_2\}_2]$, a $[\text{RuCl}_2(\text{pta})_4]$ és a $[\text{RhCl}(\text{pta})_3]$ komplexek egyaránt katalizálják a $\text{H}_2 - \text{D}_2\text{O}$ és a $\text{D}_2 - \text{H}_2\text{O}$ közötti izotópcserét enyhe körülmények között. A folyamat meglepően gyors és jelentős szerepet játszhat abban, hogy az említett komplexekkel katalizált hidrogénezési folyamatokban (pl. itakonsav hidrogénezés) a termék jelentős mértékben deuterált, amennyiben oldószerként D_2O -t alkalmazunk. Részletesen vizsgáltuk a kinetikai paraméterek (hőmérséklet, katalizátor koncentráció, stb.) hatását és az eredmények alapján feltételeztük, hogy az izotópcseré egy átmenetileg képződő fém-hidrid részecske protonálódása révén játszódik le. Ez azt is jelenti, hogy pl. a Rh-alapú katalizátorok esetén egy valószínű köztitermék a (H-D)Rh részletet tartalmazó, molekuláris hidrogén komplex. Ennek létezésére spektroszkópai bizonyítékot

nem tudunk felmutatni, azonban a 2003-ban megkezdett DFT számítások (lásd később) igazolták egy ilyen komplex részvételét az izotópcseré katalízisében. *Az eredményeket közöltük.[4]*

3. Alkinek homogénkatalitikus hidrogénezése vizes-szerves kétfázisú rendszerekben

Megállapítottuk, hogy a $[RuCl_2(mtppps)_2]_2$ komplex *mtppps* feleslegben katalizálja különféle acetilének (fenilacetilén, difenilacetilén, 1-hexin stb.) hidrogénezését. Az elsődleges termék a megfelelő olefin, ami mindaddig nem hidrogéneződik tovább jelentős mértékben, amíg a kiindulási acetilén még jelen van. Difenilacetilén esetében a pH-tól függően szelektíven képződik a *cisz-* vagy a *transz-*stilbén, olyannyira, hogy a reakció alkalmas a stilbének szelektív előállítására is. A jelenség összhangban áll azzal a korábbi felismerésünkkel, mely szerint savas oldatokban a $[RuHCl(mtppps)_3]$, lúgos oldatokban pedig a *cisz-* $[RuH_2(mtppps)_4]$ komplex van jelen döntő mértékben. *A kísérletes vizsgálatok eredményeit közöltük.[17]*

Az alkinek szelektív hidrogénezését rögzített komplex katalizátorokkal is végrehajtottuk, továbbá QM-MM számításokat végeztünk annak megállapítására, hogy miért vezet az egyik komplex reakciója a *cisz-*, a másiké pedig a *transz-*stilbénhez. E vizsgálatok eredményeit lásd a következő fejezetekben.

4. Vízoldható, N-heterociklusos karbén ligandumú komplexek előállítása és katalitikus alkalmazása

Az utóbbi években a karbén ligandumot tartalmazó fémkomplexek igen jelentős szerephez jutottak a fémorganikus katalízisben. Különösen az N-heterociklusos karbének, köztük a különféle imidazolium-származékok, rendkívül stabilis komplexeket képeznek az alacsony oxidációs állapotú fémionokkal és előnyös alternatívát jelentenek a tercier foszfin ligandumokkal szemben. A vizes/szerves kétfázisú katalízisre alkalmas vízoldható karbénkomplexek száma mindaddig csekély, a vizes közegű kémia javarészt felderítetlen.

A pályázat keretében kidolgoztuk a $[RuCl_2(bmim)(\eta^6-p-cimol)]$ és a $[RuCl(bmim)(\eta^6-p-cimol)(pta)]Cl$ komplexek szintézisét (*bmim* = 1-butyl-3-methylimidazol-2-ylidén). Megállapítottuk, hogy vizes oldatban mindkét komplex kloridot veszít és a megfelelő akvakomplexek képződnek. A komplexek katalizálják olefinek, aldehidek és ketonok hidrogénezését és alkalmasak telítetlen lipidek hidrogénezésére is. Ezek a vegyületek a vizes közegben elsőként megvizsgált Ru-NHC típusú hidrogénező katalizátorok. Érdekes és potenciálisan hasznos katalitikus sajátosságuk az, hogy az allilalkoholokat redox-izomerizációban a megfelelő telített oxovegyületté alakítják (pl. allilalkoholt propanállá). Ezért részletesen megvizsgáltuk a $[RuCl_2(bmim)(\eta^6-p-cimol)]$ és a $[RuCl(bmim)(\eta^6-p-cimol)(pta)]Cl$ komplexek katalitikus aktivitását különféle allil-alkoholok (pl. 1-oktén-3-ol) redox-izomerizációjában a megfelelő telített oxovegyületté vizes oldatban ill. vizes/szerves kétfázisú rendszerekben. Mivel vizes oldatban mindkét komplex kloridot veszít a megfelelő akvakomplexek képződése közben, a disszociációs egyensúly helyzete a közeg klorid-koncentrációjának változtatásával befolyásolható, ami maga után vonja a redox-izomerizáló katalitikus aktivitás változását is. Megállapítottuk, hogy az izomerizáció sebessége igen jelentősen függ a közeg pH-jától. Ezeket *az eredményeket közöltük.[5, 23, 28]*

Kimutattuk, hogy az $[RuCl_2(bmim)(\eta^6-p-cimol)]$ komplex katalizálja alkinek oligomerizációját nemvizes közegben, és megvizsgáltuk a reakció kinetikai jellemzőit. *Az eredményeket közöltük.[27]*

Megoldottuk több Rh(I)- és Ir(I)-tartalmú vízoldható karbén-komplex szintézisét a $[\{\text{Rh}(\text{cod})(\text{OH})\}_2]$ és $[\{\text{Ir}(\text{cod})(\text{OMe})\}_2]$ dimerek és 1,3-diszubsztituált imidazolium sók közvetlen reakciójában. Megállapítottuk, hogy ezek a komplexek is jó katalitikus aktivitást mutatnak hidrogénezési és izomerizációs reakciókban. Ezek a vizsgálatok jelenleg még folyamatban vannak, az eredmények közlése később várható.

5. Kvantumkémiai vizsgálatok a vizes közeg hatására vonatkozóan

A katalitikus H - D csere kvantumkémiai vizsgálata

Korábban több esetben megállapítást nyert, hogy a vizes közeg lényegesen befolyásolja a fémorganikus katalizátorok aktivitását és szelektivitását. A hatás mibenlétének felderítésére DFT (B3LYP) számításokat végeztünk a $\text{H}_2/\text{D}_2\text{O}$ izotópcseré (katalizátor: $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$) esetére. Megállapítottuk, hogy a H/D csere egy $[\text{Rh}(\text{H}_2)]$ dihidrogén-komplexen keresztül játszódik le. Valamennyi esetben igen lényeges szerep jut a hidrogén-hidak kialakulásának a víz és a komplexek hidrid-liganduma között, valamint a közitermékek protonálásának, amikor is H^+ vagy H_2O egyaránt szerepelhet protonáló ágensként. A molekuláris leírásban a vizet legalább három H_2O klasztereként kellett figyelembe venni, míg a tömbfázist a polarizálható kontinuum modellel írtuk le. *Az eredményeket közöltük.[22]*

Szén-dioxid és hidrogénkarbonát hidrogénezésének kvantumkémiai vizsgálata

Korábban már részletesen megvizsgáltuk a CO_2 és NaHCO_3 hidrogénezését vizes oldatban $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ katalizátor alkalmazásával, azonban a katalitikus folyamat köztitermékeit nem sikerült azonosítani. Ezért DFT (B3LYP) számításokat végeztünk a reakció lefolyására vonatkozóan. Megállapítottuk, hogy a $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ komplexszel *mtppps* feleslegben katalizált hidrogén-karbonát hidrogénezés katalitikusan aktív részecskéje a korábbi kísérleti alapon nyugvó megállapításokkal szemben nem a *cisz*- $[\text{RuH}_2(\text{mtppps})_4]$, hanem a *cisz*- $[\text{RuH}_2(\text{mtppps})_3]$ dihidrido-ruténium(II) komplex, Megállapítottuk továbbá, hogy a reakció egy szén-dioxidot tartalmazó köztiterméken keresztül játszódik le, ami azonban nem közvetlenül a hidratált CO_2 -ből, hanem egy koordinált HCO_3^- dehidratálásával jön létre. *Az eredményeket közöltük.[30]*

Hasonló megfontolásokkal *telítetlen aldehidek*, továbbá a *diszubsztituált alkinek* szelektív hidrogénezésének mechanizmusát is le tudtuk írni (katalizátor mindkét esetben $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ volt). *Az eredményeket közöltük [31, 32] ill. közlésre benyújtottuk.[39]*

6. Vízoldható komplex katalizátorok szintézise, a vizes közeg és adalékok hatása az oldategyensúlyokra

Ru(II)-foszfinok komplexek képződése vizes oldatban

Részletes NMR vizsgálatokkal felderítettük a $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ és különféle vízoldható foszfinok, u.m. *mtppps*, *mtppts*, *pta*, *ptaH^+* (N-protonált *pta*), és *ptaMe^+* (N-metil-*pta*) reakcióiban képződő komplexek összetételét és szerkezetét. A *transz*- $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{ptaMe})_2](\text{tos})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a *transz*- $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{ptaH})_2](\text{tos})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ és a *transz-mer*- $[\text{Ru}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{ptaMe})_3]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ komplexeket szilárd állapotban előállítottuk és szerkezetüket egykristály röntgendiffrakcióval is meghatároztuk. *Az eredményeket közöltük.[24]*

A pH hatása vízoldható Rh(I)-foszfinok komplexek hidrogénezési folyamataira

Az irodalomból ismert, hogy az ipari vizes-szerves kétfázisú hidroformilezésben a kiindulási ródium-vegyület általában $\text{Rh}(\text{OAc})_3$ és nem RhCl_3 . Felmerült a kérdés, hogy ez a különbség milyen mértékben függ össze a prekursor átalakulásaival. Megállapítottuk, hogy a

két prekursor esetében nincs lényeges különbség a katalitikusan aktív $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{mtppps})_3]$ kialakulásának pH-függésében. *Az eredményeket közöltük.[13]*

A vizes közeg hatása fémkomplexek molekuláris állapotára és reakcióira

Kimutattuk, hogy vizes közegben a semleges $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtppps})_3]$ komplex klorid-disszociációval gyakorlatilag teljes mértékben a kationos $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{H}_2\text{O})(\text{mtppps})_3]^+$ komplexszé alakul. A folyamat azért érdekes, mert nemvizes közegben rendszerint a foszfin ligandumok disszociációja következik be és játszik szerepet a komplexek katalitikus aktivitásának kialakulásában. Meghatároztuk a disszociáció egyensúlyi állandóját, továbbá a kationos komplexet független szintézisuton is előállítottuk és szerkezetileg jellemeztük. Hasonlóan meglepő klorid-disszociációt tapasztaltunk $[\text{RuCl}(\text{PiPr})(\text{CH}_3\text{CN})_4]$ esetében is, miáltal a komplex vízzoldhatóvá válik. Kimutattuk, hogy ezek a komplexek katalizálják a fahéjaldehid hidrogénezését valamint olefinek hidroszililezését vízben, ionos folyadékokban és poláris szerves oldószerekben (pl. celloszolv). A semleges és a kationos komplexek katalitikus aktivitása és szelektivitása között a körülményektől függően lényeges eltérés mutatkozik. *Az eredményeket részben közöltük [8, 16, 25]* ill. jelenleg is folyamatban van egy újabb közlemény összeállítása.

Jodid hatása Ru-foszfin komplexek katalitikus hidrogénező aktivitására

Az irodalomból ismert, hogy aldehidek, pl. propanal $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ (+ *mtppps*) katalizátorral végzett hidrogénezésének sebességét NaI hozzáadása jelentősen befolyásolja. Megvizsgáltuk ezt az ún. jodid-hatást a telítetlen aldehidek, így elsősorban fahéjaldehid hidrogénezésében, valamint difenilacetilén hidrogénezésében. Még nem teljes vizsgálataink szerint jodid jelenlétében (valószínűleg egy hidrido-jodo-Ru(II) köztitermék kialakulása révén) mindkét reakció felgyorsul, de a szelektivitás pH-függése lényegében nem változik meg. Különösen jelentős ez a hatás a difenilacetilén esetén, amikor is savas közegben jodid hatására gyakorlatilag 100 % konverzió érhető el szemben a jodid távollétében észlelt mintegy 20% konverzióval. *Az eredményeket részben már közöltük [12]*, de folyóiratcikk formájában is közölni kívánjuk.

7. Szintetikus és természetes eredetű lipid membránok katalitikus hidrogénezése

Szintetikus lipidek keveréke (pl. foszfatidil kolin és foszfatidil etanolamin) ill. természetes eredetű lipidkeverékek (szójalecitin, tilakoid) hidrogénezését végeztük palládium(II)-alizarinszulfonsav, $\text{Pd}(\text{QS})_2$, komplex katalizátorral és vizsgáltuk az egyedi lipid részecskék átalakulását MALDI-TOF tömegspektrometria alkalmazásával. Megállapítottuk, hogy a *Synechocystis PCC 6803* kéalgából izolált tilakoid membrán lipidjei közül a galaktozil származékok (MGDG és DGDG) mintegy kétszer olyan mértékben hidrogéneződtek, mint a szulfolipid (SL) és a foszfatidil glicerol (PG). Az eredmények értékét az adja, hogy ismeretük elvileg lehetővé teszi az inhomogén membrán mátrix szelektív módosítását katalitikus hidrogénezéssel. *Az eredményeket közöltük.[1]*

Kimutattuk, hogy a $[\text{RuCl}_2(\text{bmim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})]$ és $[\text{RuCl}(\text{bmim})(\text{pta})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})]^+$ komplexek katalizálják szintetikus ill. természetes eredetű lipidek és lipidkeverékek (szójalecitin, tilakoid liposzómák) hidrogénezését. Minden esetben a pta-tartalmú komplex bizonyult aktívabbnak. MALDI-TOF vizsgálatokkal megállapítottuk, hogy a *Synechocystis PCC 6803* tilakoid lipidjei közül a galaktozil származékok (MGDG és DGDG) mintegy kétszer olyan mértékben hidrogéneződtek, mint a szulfolipid (SL) és a foszfatidil glicerol (PG), hasonlóan a palládium(II)-alizarinszulfonsav komplexszel nyert eredményekhez.

Szójalecitinből készített lipid membránok diffúziós viszonyait tanulmányoztuk ^1H -, ^2D - és ^{31}P -NMR módszerrel. Megállapítottuk, hogy D_2O -ban hidrogénezési körülmények között az alkalmazott katalizátorok hatására a telített szénatomokon is történik H/D csere.

8. Hidrogénezés rögzített komplex katalizátorokkal

Felismertük, hogy az ionos foszfin ligandumot (mint pl. a *mtppps-t*) tartalmazó fémkomplexek könnyen és stabilisan rögzíthetők megfelelő ioncserélőkön és az így heterogenizált fémkomplexek mind szerves, mind vizes közegben használhatók. Az ioncserével rögzített katalizátorok kiválóan alkalmasak szelektív hidrogénezésekre a Thales Nanotechnology Inc. által kifejlesztett áramlásos reaktorban (H-Cube). Megállapítottuk, hogy ilyen körülmények között a rögzített $[RuCl_2(mtppps)_2]_2$ komplex jó aktivitással ill. szelektivitással katalizálja különféle acetilének (fenilacetilén, difenilacetilén, 1-hexin stb.) hidrogénezését (diszubsztituált alkinek esetében a megfelelő *cisz-termékké*). Előállítottuk az ioncserélőn rögzített $[RhCl(mtppps)_3]$ katalizátort is, ez azonban mind szuszpenzióban, mind áramlásos reaktorban elsősorban a teljesen telített terméket (alkánt) szolgáltatta. A katalizátorok rögzítésének e módja igen egyszerű és a fémkomplex molekuláris állapotát nem befolyásolja. *Az eredményeket részben közöltük.* [19, 38]

Hazai együttműködésben vizsgáltuk foszfin ill. N-heterociklusos karbén ligandumokat tartalmazó Ru(II)-komplexek rögzítését szilárd hordozókon az un. Augustine-módszerrel, polisavak felhasználásával. Az így nyert heterogenizált komplex katalizátorok hasonló szelektivitást mutattak telítetlen aldehidek hidrogénezésében, mint oldható változataik, bár a rögzítés hatására a katalitikus aktivitás valamelyest csökkent. Az ilyen módon rögzített $[RuCl_2(bmim)(\eta^6-p-cimol)]$ komplex az első heterogenizált, N-heterociklusos karbén ligandumú Ru-komplex katalizátor. *Az eredményeket közöltük* [14, 34] ill. a közlés folyamatban van.[41]

9. Egykristály röntgendiffrakciós szerkezetvizsgálatok

Biológiai szempontból fontos fémkomplexek szerkezetének vizsgálata

Egykristály röntgendiffrakciós módszerrel tanulmányoztuk olyan fémkomplexek szerkezetét, amelyeknél biológiai aktivitás várható. Palládium komplexekkel katalizált karbonilezési reakcióban sikerült előállítani egy, a 17-es pozícióban ferrocenil kalkonnal kapcsolt androsztén származékot. Hasonlóan szubsztituált szteroidok csak elvétve találhatóak az irodalomban és a komplex szerkezete nagyon érdekes réteges elrendeződést mutat.[35] Pusztán a röntgendiffrakciós mérés is lehetővé tette az abszolút konfiguráció meghatározását. Megállapítottuk, hogy egy általunk vizsgált ferrocén diamid szerkezetét nagyon erős intramolekuláris hidrogén kötés stabilizálja és gátolt a ciklopentadienil gyűrű forgása.[37] Nagyobb hatékonyságú MRI kontrasztanyagok kidolgozását segítheti elő az aminometilfoszforsav származékok és a 2-hidroxi-1,3-diaminopropán-N,N,N',N'-tetraacetát ligandumok átmenetifém komplexeinek vizsgálata. Az első esetben a szabad ligandum és egy réz(II) komplex szerkezetét sikerült tisztázni [40] míg a másik ligandumnál a neodímium komplex szerkezetét meghatározva könnyen értelmezhetővé váltak az oldatban végzett NMR és potenciometriás mérések adatai.[33]

Egyéb röntgendiffrakciós vizsgálatok

Az általunk kidolgozott, guanidínium só képzésén alapuló kristályosítási módszert alkalmazva meghatároztuk egy propeller kiralitású foszfin ligandum szerkezetét és kvantumkémiai számításokkal igazoltuk a talált konformáció energetikáját. A vízdoldható analóg szilárd fázisú szerkezetében felderítettük a bonyolult hidrogén kötés hálózatot és a szilárd fázisú szerkezeteket tovább stabilizáló aromás kölcsönhatások által létrehozott hatszög alakú mintázatot.[36] Meghatároztuk több lineáris Hg(II)-CN⁻ $[M(II)(CN)_4]^{2-}$ (M= Pt, Pd, Ni) komplex szilárd fázisú szerkezetét és megállapítottuk, hogy az esetek

többségében a fémionok között nincs kémiai kötés.[20] Diglikozil diszulfid származékok szerkezetének meghatározásával kimutattuk a szerkezeti paraméterek és a kén atomok oxidációs állapotának kapcsolatát.[26]

10. További eredmények

- a) A pályázati időszak során nemzetközi konferenciákon több meghívott előadást tartottunk a zöld és fenntartható katalízis témakörében. [2, 3, 18]
- b) A pályázati időszak során –felkérésre- három jelentős monográfiában jelentettünk meg könyvfejezetet. [10, 15, 29]
- c) A pályázati kutatások témaköréből három doktori hallgató megvédte értekezését:
 - *Csabai Péter*: Lipidkeverékek hidrogénezése vizes közegben palládium(II)-alizarinvörös és ruténium(II)-karbén komplex katalizátorokkal (2005)
 - *Kovács Gábor*: Vízoldható foszfint tartalmazó ródium- és ruténium-komplexek működési mechanizmusának vizsgálata (2006)
 - *Horváth Henrietta*: Új, vízoldható Ru(II)-foszfin komplexek előállítása és katalitikus alkalmazása (2006)

Debrecen, 2007. február 26.

Joó Ferenc
témavezető
Debreceni Egyetem