

mindhárom foszfán esetében kizárólag a C=C kettős kötés hidrogéneződött. Megállapítottuk, hogy a legnagyobb reakciósebességet a kis bázicitású foszfán biztosítja, azonban ebben a rendszerben a kiindulási, és termék aldehid diacetálja is képződik. A reakciót követően hexán hozzáadására az elegy két fázisra válik szét, ily módon a katalizátor elválasztható.

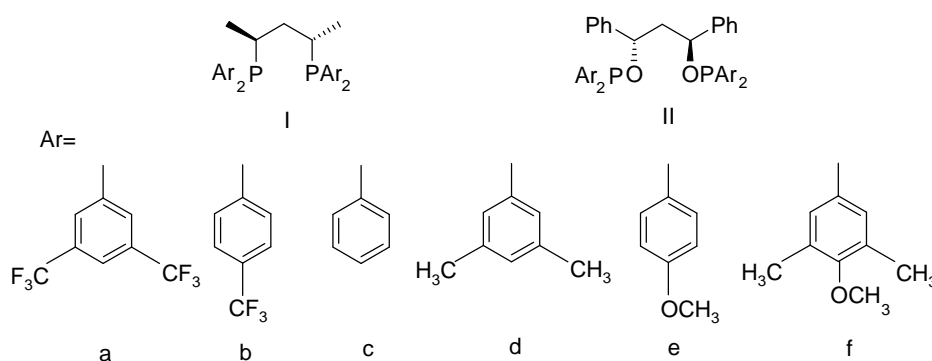
A **4** foszfán ródium-komplexének jelenlétében a metanol-hexán elegy melegítés hatására már 40 °C-on egy fázist alkot, majd szobahőmérsékletre hűlve újra két fázisra válik szét. A jelenség nem figyelhető meg a többi ligandum esetében, egyértelműen a **4** vegyülethez kapcsolható, és különleges „egyfázisú katalízis – kétfázisú elválasztás” típusú katalitikus alkalmazások alapja lehet.

Erős bázis (NaOH) visszaszorítja az acetáلكépződést, és jelentősen növeli a reakciósebességet anélkül, hogy a hidrogénezés kemoselektivitása csökkenne. Az alkalmazott körülmények között a CF₃-csoportokkal módosított ligandummal (**4**) jelentős reakciósebesség érhető el ($300\text{-}600 \text{ mol} \times \text{mol}^{-1}\text{h}^{-1}$).

Mivel e katalitikus rendszer esetében gyenge *sigma*-donor, jó *pi*-akceptor sajátosságú ligandum (**4**), valamint erős bázis alkalmazásával növelhető az aktivitás, valószínűsíthető, hogy egy monohidrido-ródium-komplex a katalitikusan aktív vegyület.

2. Elektronikusan és sztérikusan kontrollált homogénkatalitikus hidrogénezés

A kiváló hidrogénező aktivitású 2,4-bisz(difenilfoszfano)pentán (BDPP) és az 1,3-bisz(difenilfoszfinoxi)-1,3-difenil-propán (BDPODP) alapvázát megtartva módosítottuk a ligandum sztérikus és elektronikus tulajdonságait. Előállítottunk elektronküldő (**Id**, **Ie**, **If**, **IId**, **IIf**) és elektronszívó (**IIa**, **IIb**) csoportokat tartalmazó ligandumokat (2. ábra).

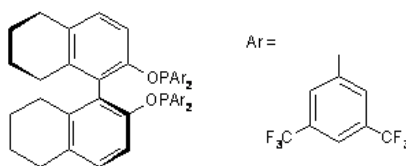


2. ábra

A ligandumok sztérikus és elektronikus tulajdonságait itakonsav-dimetil-észter, (*Z*)- α -acetamido-fahéjsav-metil-észter és (*Z*)- α -acetamido-fahéjsav hidrogénezése során vizsgáltuk. A legjobb eredményeket a bázikus ligandumokkal értük el (*Z*)- α -acetamido-fahéjsav-metil-észter (IIf, ee: 87,6% (*R*)) és (*Z*)- α -acetamido-fahéjsav (Id, ee: 97,2% (*R*)) hidrogénezésekor, míg itakonsav-dimetil-észter hidrogénezésekor a legkevésbé bázikus (*S,S*)-BDPP származék adta a legnagyobb katalitikus aktivitást és enantioszelektivitást (ee: 63,1% (*R*)).

3. Ditercier-foszfinit ligandumok sztérikus és elektronikus hatásának vizsgálata homogénkatalitikus hidroformilezésben

Munkánk során a ditercier-foszfinit ligandummal (3. ábra) *in situ* képzett Rh(I)-komplexet alkalmaztunk sztirol és 1-hexén homogénkatalitikus hidroformilezési reakciójában.



5

3. ábra

Eltérő elektronikus és sztérikus tulajdonságú biszfoszfinit ligandumokat állítottunk elő hidroformilezési reakciók szisztematikus vizsgálatára. A *para*-helyzetben szubsztituált foszfinit analógok katalitikus alkalmazása lehetőséget biztosított a "tisztá" elektronikus hatás vizsgálatára.

a) A vizsgálatokhoz axiális kiralitású, C_2 -szimmetriájú, foszfinit ligandumokat állítottunk elő enantiomerikusan tiszta (*S*)-1,1'-bi-2-naftol illetve, (*S*)-5,5',6,6',7,7',8,8'-oktahidro-1,1'-bi-2-naftolból kiindulva. A foszfinit ligandumok bázikusságát az arilgyűrűkön *para*-, illetve *meta*-helyzetben lévő elektronszívó ($-CF_3$), illetve elektronküldő ($-CH_3$, $-OMe$, $-tBu$) szubsztituensek alkalmazásával befolyásoltuk. A *para*-helyzetben szubsztituált foszfinitek elektronikus tulajdonságát a Hammett-féle szubsztituens paraméterrel (σ_p) jellemeztük. Lineáris összefüggést találtunk a *para*-szubsztituált foszfinitek $^{31}P\{^1H\}$ NMR rezonanciajeleinek kémiai eltolódása és a Hammett-konstansok (σ_p) között. A ligandumok

bázicitásának jellemzésére a ligandumok diszelenid származékainak a $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR rezonanciajeleinek kémiai eltolódását és a foszfor-szelén csatolás nagyságát, továbbá a Rh(/foszfinit)(CO)Cl komplexek $\nu(\text{CO})$ vegyértékrezgési frekvenciáját használtuk fel. A vegyületeket NMR spektroszkópia (^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, ^{13}C -APT, HMQC) és elemanalízis alapján jellemeztük.

b) Vizsgáltuk a foszfinit ligandumok katalitikus tulajdonságát sztirol Rh-katalizált hidroformilezése során. A kísérletek során arra kerestünk választ, hogy a foszfinit ligandumok bázikussága hogyan befolyásolja a katalitikus tulajdonságot (TOF, α/β , ee). Az aktivitás (TOF) 114 h^{-1} -ről 358 h^{-1} -ra, illetve 380 h^{-1} -ről 566 h^{-1} -ra nőtt mikor a *para*-helyzetű elektronküldő metilcsoport ($-\text{CH}_3$) helyett elektronszívó trifluormetil-csoport ($-\text{CF}_3$) a szubsztituens az arilgyűrűn. Az aktivitás további növekedését tapasztaltuk, mikor *meta*-helyzetben a $-\text{CH}_3$ csoportok helyett $-\text{CF}_3$ csoportokat tartalmaz a ligandum (212 h^{-1} -ről 1236 h^{-1} -ra, illetve 134 h^{-1} -ről 1310 h^{-1}). Feltételeztük, hogy a ligandumok bázikusságának a csökkenésével a CO disszociációjának és a $\text{HRh}(\text{biszfzfinit})(\text{CO})(\text{szubsztrátum})$ komplex képződésének a sebessége lényegesen megnő, ami a bruttó reakciósebesség növekedését eredményezi. Megállapítottuk, hogy a *para*-helyzetű elektronküldő $-\text{CH}_3$ csoportok felcserélése az elektronszívó $-\text{CF}_3$ csoportokkal a regioszelektivitást (*i/n*) $86/14$ -ről $79/21$ -re, illetve $86/14$ -ről $73/27$ -re csökkentette. Az *i/n* arányt $82/18$ -ről $41/59$ -re, illetve $78/22$ -ről $37/63$ -ra csökkenti a *meta*-helyzetű $-\text{CH}_3$ csoportok cseréje $-\text{CF}_3$ csoportokra. Feltételeztük, hogy a ródium elektrofilebb jellegének következtében, a pentakoordinált elágazó Rh-alkil komplex reaktívabbá válik, ami a CO disszociáció, illetve a β -hidrogén elimináció sebességének a növekedését eredményezi, tehát a lineáris szelektivitás növekedése tapasztalható. A legnagyobb optikai indukciót a 3,5-helyzetben $-\text{I}$ -effektusú trifluormetil-csoportokat tartalmazó foszfinitekkal értük el (50%, illetve 30%).

c) Lineáris összefüggést kaptunk *para*-szubsztituált, H_8 -binaftil-vázú ligandumokra a katalitikus aktivitás, illetve a regioszelektivitás és a Hammett-paraméter (σ_p) között. Az összefüggés ismeretében becsülhető az eltérő elektronaffinitású szubsztituenseket tartalmazó ($-\text{NO}_2$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, stb.), analóg szerkezetű foszfinitekkal elérhető katalitikus aktivitás és regioszelektivitás, ami a ligandumok tudatos tervezését teszi lehetővé.

d.) Vizsgáltuk a $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2/\text{foszfinit}$ rendszerek hőmérsékletfüggését. Rendhagyó módon a hőmérséklet csökkentése az enantioszelektivitás csökkenését eredményezte: 60 °C-on $ee=50\%$, 24 °C-on $ee=27\%$: 60 °C-on $ee=30\%$, 24 °C-on $ee=16\%$). Feltételezésünk szerint a kilenctagú kelátgyűrű konformációjának változása, vagy a katalitikusan aktív $\text{HRh}(\text{biszfoszfinít})(\text{CO})_2$ komplex és az eltérő szerkezetű Rh-dimerek között fennálló egyensúly az oka a szokatlan hőmérsékletfüggésnek.

e) Ditercier foszfinit ligandumokkal *in situ* képzett Rh(I)-komplexeket alkalmaztunk 1-hexén homogénkatalitikus hidroformilezési reakciójában. A katalizátorrendszer teljesítőképességét a szubsztrátum/Rh arány növelésén keresztül vizsgáltuk. Meglepő regioszelektivitás csökkenést tapasztaltunk, aminek az okát abban láttuk, hogy a reakció kikerült a diffúziókontrollált tartományból. Arra kerestük a választ, hogy valóban diffúziókontrollált reakcióról van-e szó, illetve a komponensátadási tényező milyen hatással van a reakció regioszelektivitására.

A kiválasztott ligandum tesztelése során olyan kísérlet sorozatot hajtottunk végre, ahol a szubsztrátum/ródium arányt növeltük állandó szubsztrátum mennyiség mellett. A növekvő aktivitással egyideig a regioszelektivitás is nőtt, majd 4000-es 1-hexén/ródium aránynál hirtelen törés következett. A kimagaslóan nagy reakciósebesség és a n/i arány lecsökkenése diffúziókontrollált reakcióra utal. A nyomás változtatásával nem tudtuk bizonyítani, hogy a reakció diffúziókontrollált, ugyanis a CO és H₂ parciális nyomások változtatása a katalitikus ciklus más elemi lépéseit is befolyásolja. A katalizátorkoncentráció csökkentésével figyelemreméltóan magas 118-as n/i szelektivitást értünk el.

A legnagyobb aktivitást és szelektivitást a 3,5-helyzetben trifluormetil csoporttal szubsztituált arilcsoportot tartalmazó ligandum alkalmazásával értük el. 3,5-helyzetben CF₃ csoportot tartalmazó H₈-BINOL vázú ligandummal kiemelkedően nagy katalitikus aktivitás mellett nagy n/i aránnyal nyertünk n-heptanalt. A szubsztrátum/Rh arány növelésével a katalizátorrendszer terhelhetőségét vizsgáltuk. Meglepő regioszelektivitás csökkenést tapasztaltunk, aminek az okát abban láttuk, hogy a reakció kikerült a komponensátadás kontrollált körülmények közül.

A CO és H₂ parciális nyomások változtatásával nem tudtuk bizonyítani, hogy a reakció komponensátadás kontrollált, mivel a gázok parciális nyomásának változtatása a katalitikus ciklus más elemi lépéseit is befolyásolja. Az oldószer minőségének változtatásával (benzol, toluol, m-xilol) végeztük a komponensátadási tényező finom hangolását. A gázok oldhatóságának csökkentésével a várakozásainknak megfelelően a normál-szelektivitás nőtt.

A reakciósebességet a katalizátor-koncentráció csökkentésével változtattuk, állandó szubsztrátum/Rh arány mellett. A csökkenő katalizátor koncentrációval egy ideig a regioszelektivitás nem változott, majd hirtelen jelentős normál/izo arány csökkenést tapasztaltunk.

4. Biszfoszfol alapú ligandumok és katalitikus alkalmazásai

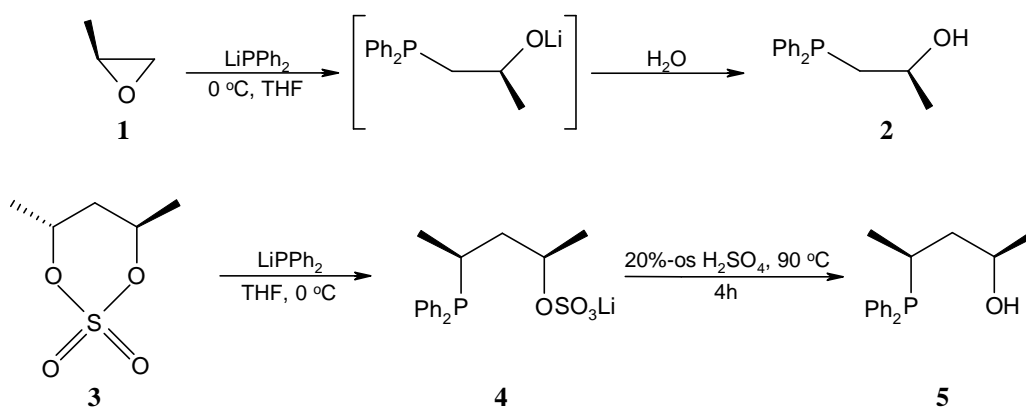
Magyar-Francia TÉT pályázat keretében 2,2'-biszfoszfolból származó, sztereokémiaiilag dinamikus foszfin és foszfit ligandumok felhasználásával, komplexképződésen keresztül lejátszódó kinetikai rezolválással, optikailag tiszta platina(II)-komplexeket állítottunk elő, amelyek gyenge enantioszelektivitás mellett kemo- és regioszelektív katalizátornak bizonyultak aszimmetrikus hidroformilezésben.

Különböző hídszerkezetű, 2,2'-biszfoszfolból származó, sztereokémiaiilag dinamikus új difoszfit ligandumokat és azok Rh(I)-komplexeit állítottuk elő. Vizsgáltuk az aszimmetriacentrumon elhelyezkedő szubsztituens hatását dimetil-itakonát aszimmetrikus hidrogénezésére. Megállapítottuk, hogy a szubsztituens jellege döntő mértékben befolyásolja az indukció mértékét. A difoszfitekkel elért eredmények felülmúlják az analóg szerkezetű difoszfinetekkel kapott eredményeket.

5. Királis foszfán-foszfit ligandumok

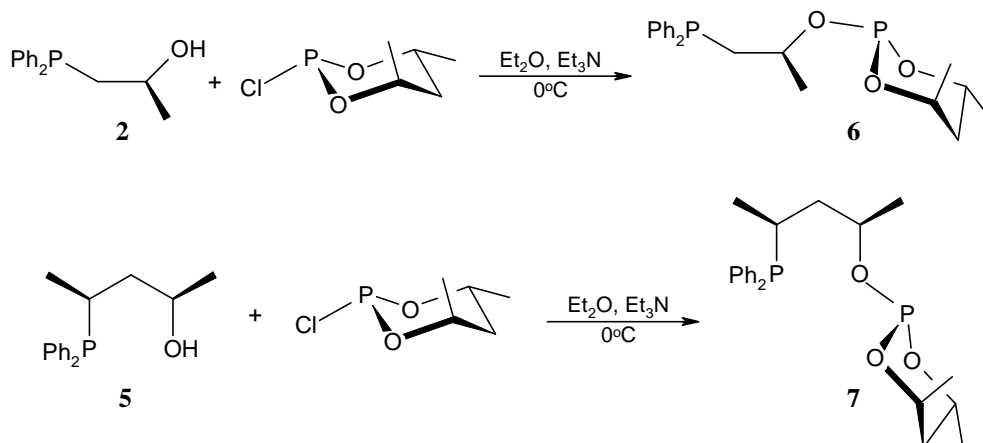
Eltérő elektronikus tulajdonságú foszfor donoratomokat tartalmazó, királis foszfán-foszfit ligandumokat állítottunk elő, valamint vizsgáltuk a ligandumok koordinációs kémiai, illetve katalitikus tulajdonságát.

a.) Az optikailag tiszta epoxipropán (**1**), illetve a (4*R*,6*R*)-4,6-dimetil-2,2-dioxid-1,3,2-dioxatián (ciklikus szulfát) (**3**, 4. ábra) nukleofil gyűrűnyitása révén eltérő szerkezetű hidroxifoszfán (**2**, **5**) vegyületekhez jutottunk.



4. ábra

Új foszfán-foszfít ligandumokat (**6**, **7**, 5. ábra) állítottunk elő az enantiomerikusan tiszta hidroxifoszfánok és a (4*R*,6*R*)-4,6-dimetil-2-klór-1,3,2-dioxafoszforinán (klórfoszforinán) protonakceptor jelenlétében lejátszódó reakciójával. A vegyületek szerkezetét NMR spektroszkópiás módszerekkel igazoltuk.



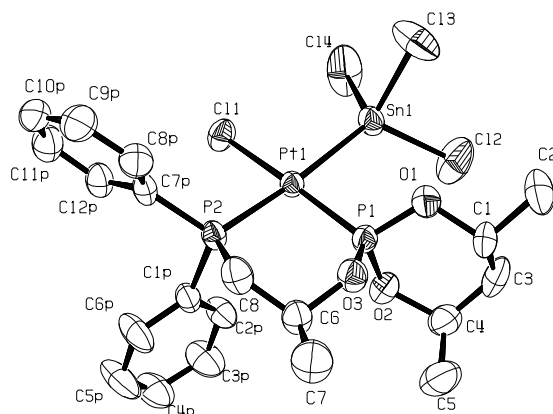
5. ábra

b.) *In situ* vizsgáltuk az eltérő szerkezetű - hattagú, illetve héttagú kelátgyűrű kialakítására képes - foszfán-foszfít ligandumok (**6**, **7**) koordinációs tulajdonságát. Rendhagyó módon a *cisz*-Pt(PhCN)₂Cl₂ komplexből *transz*-[Pt(**6**)₂]²⁺ komplex képződött P/Pt=2 sztöchiometria mellett. Felismertük, hogy az elsődlegesen képződő *transz*-[Pt(**6**)₂]²⁺ komplex idővel (25h) átrendeződik az eredeti sztöchiometriának megfelelő, termodinamikailag stabilabb *cis*-Pt(**6**)Cl₂ komplexé. A nagyobb méretű kelátgyűrű kialakítására képes ligandum vizsgálatokor (**7**) a sztöchiometriának megfelelő *cis*-Pt(**7**)Cl₂ komplex kialakulását tapasztaltuk.

Feltételeztük, hogy a ligandumok (**6**, **7**) különböző komplexkémiailag viselkedése a kelátgyűrűk eltérő méretére (termodinamikai stabilitására) vezethető vissza. A kinetikailag kontrollált *transz*-[Pt(**6**)₂]²⁺ komplex képződése pedig a foszfor donoratomok igen eltérő nukleofil jellegével, erős *transz*-hatásával és a kelát-effektussal hozható összefüggésbe. A komplexek ³¹P{¹H} NMR adatai alapján információt nyertünk az eltérő elektronikus tulajdonságú foszforatomok σ-donor és π-akceptor képességéről, valamint a Pt-P kötéserősség változásáról.

c.) *In situ* vizsgáltuk a dikloro-komplexek (*cis*-Pt(**6**)Cl₂, *cis*-Pt(**7**)Cl₂) reakcióját ón(II)-kloriddal ³¹P{¹H} NMR spektroszkópia segítségével. A központi fématomhoz kapcsolódó ligandumok eltérő *transz*-hatását (*trans*-influence) használtuk ki a koordinációs szféra

sztereokémiájának a meghatározásához. Megállapítottuk, hogy az SnCl_2 inzerciója mindkét esetben szelektíven a difenilfoszfano-csoporttal *transz*-helyzetben játszódik le. A *cisz*- $\text{PtCl}(\mathbf{6})\text{SnCl}_3$ komplex kristályosítása során röntgendiffrakciós analízisre alkalmas egykristályt nyertünk. A röntgendiffrakciós szerkezetvizsgálat alapján elsőként sikerült meghatározni foszfán-foszfít ligandumot tartalmazó, $\text{PtCl}(\text{L})\text{SnCl}_3$ összetételű komplex kristály- és molekulaszervezetét.



Feltételeztük, hogy az ón(II)-klorid inzerciója, a reakció elektrofil jellegének következtében mindig a jobb σ -donor és gyengébb π -akceptor kapacitású donoratommal *transz*-helyzetben játszódik le.

6. Heteropolisavval felülethez rögzített komplexek alkalmazása enantioszelektív hidrogénezésben

Tanulmányoztuk a heteropolisav segítségével felülethez rögzített komplexek aktivitását, stabilitását és szelektivitását. Az α -acetamidofahéjsav és metilészterének enantioszelektív hidrogénezésében bizonyítottuk az immobilizált $[\text{Rh}(\text{NBD})(2S,4S)\text{BDPP}]\text{PF}_6$ (NBD = 2,5-norborniadién, BDPP = (2*S*,4*S*)-bisz(difenilfoszfino)pentán) és a $[\text{Rh}(\text{NBD})(2S,4S)(3,5\text{-diMe-BDPP})]\text{PF}_6$ komplex előnyös tulajdonságait a homogén megfelelőjükhöz képest. A heterogénizált katalizátorok megőrizték a homogén komplexek kiváló aktivitását és szelektivitását, valamint ismételt kísérletekben újrafelhasználhatóak voltak az eredeti jó tulajdonságaik megtartásával.

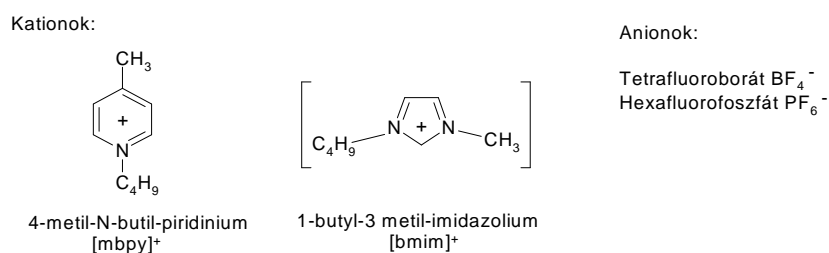
Bizonyítottuk, hogy katalizátoraink aktivitása és szelektivitása a ligandum szterikus és elektronikus tulajdonságainak változásával hasonló jellegű változást mutat, mint a megfelelő homogénkatalitikus rendszer.

7. Enantioszelektív hidrogénezés ionos folyadékokban: A Rh(COD)(DIPAMP)BF₄ katalizátor visszaforgathatósága [bmim]BF₄ ionos folyadékban

Az ionos folyadékok legfontosabb előnye az, hogy gőznyomásuk elhanyagolható, termikus stabilitásuk nagy, fizikai-kémiai tulajdonságaik – a kation, illetve az anion megfelelő megválasztásával – egy adott célra beállíthatók.

(Z)- α -acetamido-fahéjsav, illetve származékainak aszimmetrikus hidrogénezését vizsgáltuk különböző ródiumalapú katalizátorokkal szerves oldószerekben (alkoholokban), homogénkatalitikus rendszerben. A kísérletek során 100 %-os konverziót és 98,3 %-os enantioszelektivitást értünk el, azonban a homogénkatalitikus rendszerből a katalizátor visszanyerése rendkívül bonyolult.

Kísérleteink során (Z)- α -acetamido-fahéjsavat illetve (Z)- α -acetamido-fahéjsav-metilésztert hidrogéneztünk 2,5-7,5 bar hidrogénnyomás mellett, Rh-katalizátor jelenlétében. A Rh-hoz kapcsolódó ligandum (R,R)-DIPAMP volt. A kísérleteket ionos folyadék/izopropanol kétfázisú rendszerben hajtottuk végre és háromféle ionos folyadék ([bmim]BF₄, [bmim]PF₆ és [mbpy]BF₄) alkalmazásával alakítottunk ki a kétfázisú rendszert.



A konverzió [bmim]BF₄ és [bmim]PF₆ ionos folyadékok esetében elérte, illetve megközelítette a 100 %-ot, míg [mbpy]BF₄ ionos folyadék alkalmazásával nem ment végbe a reakció. Az enantioszelektivitás-értékek (Z)- α -acetamido-fahéjsav hidrogénezése esetén 88 % illetve 91 %-nak adódtak, míg (Z)- α -acetamido-fahéjsav-metilészter hidrogénezésekor alacsonyabb, 71 % illetve 87 %-os enantioszelektivitást mértünk az ionos folyadék típusától függően.

A legjobb enantioszelektivitást a vizsgált ionos folyadékok közül [bmim]BF₄ alkalmazásával kaptuk. A katalizátor több ciklusban újra felhasználható anélkül, hogy csökkenne az enantioszelektivitás.