

# Heterogenizált Fe(ftalocianin) katalizátor előállítása és alkalmazása oxidációs és redukciós reakciókban

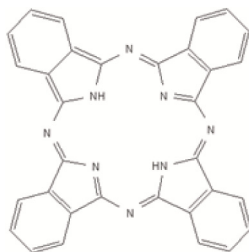
BATA Péter,<sup>a,\*</sup> NOTHEISZ Ferenc,<sup>a</sup> Peter KLUSON<sup>b</sup> és ZSIGMOND Ágnes<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Szegedi Tudományegyetem, Szerves Kémiai Tanszék, Dóm tér 8., 6720-Szeged, Magyarország

<sup>b</sup>Institute of Chemical Process Fundamentals, Academy of Sciences of the Czech Republic, Rozvojova 135 / 2, 165 02-Prague, Czech Republic

## 1. Bevezetés

A ftalocianin néven ismert makrociklusos molekulákat az 1930-as években írták le először.<sup>1</sup> Ez idő óta számos érdekes és hasznos alkalmazásuk terjedt el egyedülálló fizikai és kémiai tulajdonságaiknak köszönhetően.<sup>2</sup> Alapvázukat tekintve a porfirinváz vegyületek közé tartoznak, ahol a 4 pirrol gyűrű négy metin csoporton keresztül síkszerű gyűrűvé kapcsolódik össze, az egész molekulára kiterjedő konjugált, aromás kettős-kötés- rendszert kialakítva, mely a nagyfokú stabilitást eredményezi.



1. Ábra. A ftalocianin ligandum szerkezeti képlete.

A porfirinváz vegyületek a központi fématom jellege szerint különböztethetők meg egymástól.<sup>3,4</sup> A két vegyértékű fém(ftalocianin)-ok katalitikus tulajdonságaikat annak köszönhetik, hogy a síknégyzetes molekula ötödik és hatodik axiális pozíciója szabad, így két extra ligandumot tudnak koordinálni, amelyek lehetnek elektron donorok és akceptorok egyaránt.<sup>2</sup>

A fém(ftalocianin)-ok széles körben vizsgált katalizátorok a különböző szerves vegyületek, mint például fenolok, alkánok, alkének és tilok oxidációs reakcióiban. A leggyakrabban alkalmazott oxidálószer a fenti katalizátorok jelenlétében a hidrogén-peroxid és a terc-butilhidroperoxid.<sup>5,6,7</sup> Tekintettel arra, hogy a ftalocianinok nem toxikusak, katalizátorként felhasználhatóak például az ipari szennyvizek oxidációs úton történő ártalmatlanítására. A különböző fotooxidációs reakciókban való felhasználásuknak az a kitüntetett tulajdonságuk nyitott utat, hogy megfelelő hullámhosszúságú fény abszorpciójának hatására a közönséges molekuláris oxigénből ( $^3\text{O}_2$ ) igen reaktív szingulett oxigént ( $^1\text{O}_2$ ) képesek előállítani. Fontos megjegyezni, hogy csak azok a ftalocianinok képesek ilyen reaktív ágenszt létrehozni, amelyek lezárt héjjal rendelkező központi fématomot tartalmaznak ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ). A csak részlegesen feltöltött d-pályával rendelkező fém-ionokat ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ) tartalmazó ftalocianinok a gerjesztett hármas állapot hirtelen kioltására törekszenek, így nem képesek a fenti jelenség előidézésére.<sup>8-13</sup>

Katalizátorok heterogenizálása során a homogén katalízisben már bevált komplexeket rögzítik valamilyen hordozón az újrafelhasználhatóság és a könnyebb kezelhetőség érdekében. A homogén komplexek heterogenizálásának egyik módja a „hajó a palackban” típusú katalizátorok előállítása. Az üreges szerkezetű hordozók közül a zeolitok felelnek meg leginkább komplexek beépítésének, mert háromdimenziós csatornarendszerük miatt viszonylag egyszerű a komplexek beépítése, ugyanakkor a reakció során a reaktánsok könnyen hozzájuthatnak a katalizátorhoz. Az üregek belsejében kialakított fémkomplexek nincsenek kötéssel rögzítve a zeolit belső falához, ennek ellenére nem képesek kijutni a nagyüregből, a komplexnek a csatorna átmérőjénél nagyobb méreténél fogva.<sup>14</sup> Az előállítás egyik módja, hogy a zeolit üregeiben alakítják ki a komplexet, ún. belső komplexképzéssel vagy belső ligandumszintézissel. A másik lehetőség, hogy a már meglévő komplex köré építik ki magát a zeolitot.<sup>15-17</sup> A homogén komplexek heterogenizálásának egy nemrégiben kidolgozott eljárása, a komplex rögzítése kémiai kötéssel egy tetszőleges hordozó felületéhez. A fenti eljárást Augustine és munkatársai fejlesztették ki, és a lényege, hogy a hordozó és a komplex közé egy olyan anyagot iktatnak be, amely megköti a homogén komplexet és el is választja azt, a merev felülettől. Kötőanyagként heteropolisavat alkalmaztak, amelyek közül a leggyakrabban használt a foszforwolfrámsav volt, a leggyakrabban használt hordozók pedig különböző agyagásványok, szén, alumínium-oxid stb.<sup>18</sup>

Az aldehidek és ketonok karbonilcsoportjának redukciója fémkatalizált transzferhidrogénezéssel (CTH) egy kitűnő szintetikus eljárás, amely megfelelő hidrogén donor segítségével a kiindulási vegyületekből alkoholokat állít elő.<sup>19</sup> A CTH reakció egy elegáns alternatívája a hidrogén gázzal történő hidrogénezési reakcióknak, ez utóbbi nehézségeit – mint például a nagynyomású berendezések, a hidrogén gáz tárolása – kiküszöbölve, számos esetben már hatékonyan alkalmazzák. Hidrogénforrásként olyan szerves molekulák, mint szénhidrogének, primer és szekunder alkoholok, hangyasav és sói alkalmazhatók a CTH reakciókban.<sup>20-21</sup> Napjaink egyik komoly kihívása a már bizonyítottan aktív katalizátorokban található drága átmeneti fémek, mint Rh, Ru helyettesítése olcsóbb és könnyebben elérhető fémekkel, mint például a vassal és nikkellel. Számos közlemény található az irodalomban, amely igazolja, hogy a különböző vaskomplexek alkalmasak lehetnek erre a feladatra. Igen jó eredményeket értek el a különböző diiminodifoszfin ligandumot tartalmazó vaskomplexekkel, amelyekben az oldószer és egyben a hidrogénforrás is propán-2-ol volt.<sup>22-25</sup>

\* e-mail: PBata@MOL.hu

Vas tartalmú porfirinkomplexeket alkalmaztak már különbözőképpen szubsztituált ketonok transzferhidrogénezésében figyelemre méltó eredménnyel, amely kísérleti tény felkeltette kutatócsoportunk érdeklődését is a téma iránt.<sup>26-27</sup> Tekintettel arra, hogy kutatócsoportunk régóta foglalkozik a különböző fém(ftalocianin)-ok előállításával, immobilizálásával és katalitikus alkalmazásával.

## 2. Kísérleti rész

### 2.1. Homogén katalizátorok előállítása

A nikkell, réz, kobalt és vas tartalmú ftalocianin komplexeket [Fe(Pc)] a következőképpen állítottuk elő: a fémek kloridjait és ftálsav-dinitril 1:4 molarányú keverékét nitrobenzolban 6 órán keresztül refluxáltuk 478 K-en, katalitikus mennyiségű ammónium-molibdenát jelenlé-tében, gondoskodva a folyamatosan keletkező ammónia elvezetéséről. A kivált szilárd komplexet szűrtük, a nyers terméket mostuk metanollal és végül koncentrált kénsavval tisztítottuk.

A másik előállítási módszer a mikrohullámú eljárás, amely nem használ oldószert, viszonylag egyszerű és gyors. Az eljárás során a fémek kloridjait és a ftálsav-dinitril 1:4 molarányban, egy főzőpohárban összekeverjük majd a mikrohullámú készülékben 750 W teljesítményen a keveréket megolvasszjuk, és mindaddig folytatjuk a reakciót, míg az egész keverék fekete-sötétkék színű nem lesz. Lehűlés után a terméket finom porrá őröltük és acetonnal a komplexálatlan ligandumot kiextraháltuk. A szilárd terméket szűrtük és szárítottuk. Végül az állandó aktivitás érdekében tömény kénsavból átkristályosítottuk.

### 2.2. Heterogénizált katalizátorok előállítása

#### 2.2.1. Felülethez kötéssel

Az Augustine módszer szerint egy háromnyakú gömb-lombikban 1,5 g  $Al_2O_3$ -at szuszpendáltunk 30 ml metanolban majd 386,7 mg (0,15 mmol) foszforwolfrámsavhidrát 25 ml metanolos oldatát, folyamatos kevertetés mellett, argon atmoszféra alatt az alumínium-oxid szuszpenzióhoz csepegtettük. A kevertetést még további 1 napig folytattuk, majd ülepítés után a folyadékfázist eltávolítottuk és friss 30 ml metanollal ismét szuszpendáltuk a szilárd maradékot. Végül 0,1 mmol fém(ftalocianin)-t oldottunk fel 40 ml dimetilformamidban és lassan hozzácsepegtettük az  $Al_2O_3 \cdot H_3[P(W_3O_{10})_4] \cdot xH_2O$  szuszpenzióhoz, majd további 1 napon át kevertettük, szintén argon atmoszférában. Ülepítés után a folyadékfázist eltávolítottuk, majd a szilárd maradékot addig mostuk metanollal, míg szintelen mosófolyadékot nem kaptunk. A kapott kék szilárd anyagot szárítottuk 2 órát vákuum alatt 25 °C-on és további 1 napot szárítószekrényben.

#### 2.2.2. Zeolitba építéssel

A Fe(Pc)-komplex beépítését belső ligandum szintézissel hajtottuk végre, Ar atmoszféra alatt. A  $Fe^{2+}$ -tartalmazó zeolitot ioncserével állítottuk elő, a következőképpen: 3 órán keresztül 50 °C-on 2 g NaY zeolitot és 40 ml 1 N  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  vizes oldatát kevertettük. Az ioncserélt zeolitot kiszűrtük és mostuk ioncserélt vízzel. Ezt követően a zeolit, 2 g ftálsav-dinitril és 3 g difenil keverékét 478 K-

re hevítettük és az olvadékot 4 órán át Ar atmoszférában kevertettük, majd szobahőmérsékletre hűtöttük. A terméket Soxhlet-extraktorban extraháltuk acetonnal 48 órán keresztül, hogy eltávolítsuk az el nem reagált prekursorokat és a zeolit felületén kialakult komplexet. Ezt követően telített NaCl oldattal a nem komplexálódott  $Fe^{2+}$  ionokat cseréltük vissza  $Na^+$  ionokra 24 órán keresztül. Végül a kész katalizátort egy éjszakán át szárítottuk, ily módon átlagosan 2 g terméket kaptunk.

### 2.3. A katalizátorok jellemzése

A felülethez rögzített és a zeolitba zárt Fe(Pc)-katalizátorok fém tartalmát JOBLIN YVON ICP-AES készülékkel határoztuk meg, salétromsavas mintaelőkészítés után. A komplexet a hordozó felületén, illetve a zeolit belsejében FT-IR spektroszkópiával azonosítottuk, Bio-Rad FTS-65 típusú spektrofotométerrel. A spektrumot KBr pasztillában vettük fel. Az  $Al_2O_3$ -ra rögzített komplex esetében elektronmikroszkópos felvételt is készítettünk, Hitachi 520 SEM mikroszkóppal. A NaY zeolit XRD spektrumának felvételével a belső komplexképzés előtt és után, a zeolit szerkezetének változatlanágáról kívántunk megbizonyosodni. A vizsgálatot a Philips PW - 1830 röntgen-diffraktométerrel végeztük.

### 2.4. A reakciók kivitelezése

#### 2.4.1. A 4-klórfenol oxidatív bontása

A reakció során 50 ml  $2 \times 10^{-4}$  mol/l-es ( $n_{4-Cp} = 1 \times 10^{-5}$ ) koncentrációjú 4-klórfenol vizes oldatához adtunk 5 mg Fe(Pc)-t ( $n_{Fe(Pc)} = 8,8 \times 10^{-6}$  mol) vagy 150 mg immobilizált Fe(Pc)-komplexet. A reakciót szobahőmérsékleten és atmoszférikus nyomáson hajtottuk végre, mágneses keverővel történő kevertetés mellett, fénytől védve, hogy kizárhassuk a katalizátorok fotokatalitikus befolyását. Az analízis HPLC-vel történt RP-18 állófázisú kolonnán, a mozgófázis stacionárius 50:50-es arányú víz/metanol elegy, a detektálás hullámhossza pedig 282 nm volt.

#### 2.4.2. Aldehidek és ketonok katalitikus transzferhidrogénezése

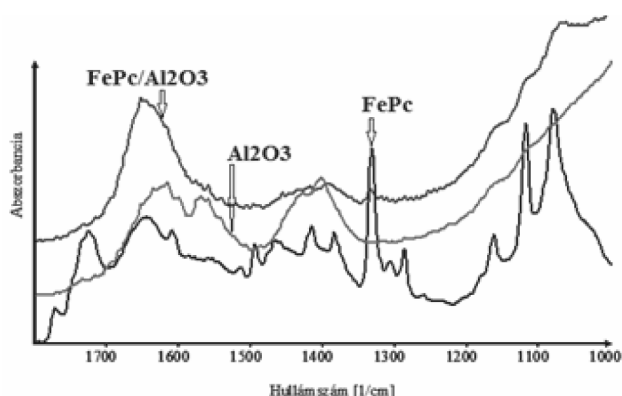
Egy 5 ml-es Schlenk-edénybe 1 ml propán-2-olhoz 0,0038 mmol Fe(Pc)-t adtunk és a reakcióelegyet átöblítettük Ar-nal. Ezt követően 0,19 mmol NaOH 0,5 ml propán-2-ollal és 0,38 mmol kiindulási anyag (aldehid vagy keton) szintén 0,5 ml propán-2-ollal készített oldatát injektáltunk a Schlenk-edénybe. A reakcióelegyet 80 °C-ra melegítettük és 6 vagy 12 órán keresztül mágneses keverővel kevertettük. A reakció végén az elegyet hagytuk lehűlni szobahőmérsékletre és rövid  $SiO_2$  oszlopon tisztítottuk. A termék-analízis gázkromatográffal, HP1 kolonnával, szobahőmérsékleten történt, a termékek azonosítása pedig standard összehasonlító anyagokkal illetve GC-MS technikával.

## 3. Eredmények és értékelésük

### 3.1. A katalizátorok jellemzése

A homogén közegben felhasznált Fe(Pc)-komplexet oldószermentes körülmények között állítottuk elő mikrohullámú berendezésben (I: kísérleti rész). A kapott komp-

lexet FT-IR spektroszkópiával jellemeztük, a spektrumot KBr pasztillában felvéve. A kapott spektrum a ftalocianin jellegzetes csúcsait mutatta (1515, 1494, 1333, 1164, 1118 és 1081  $\text{cm}^{-1}$ ) (2. ábra).

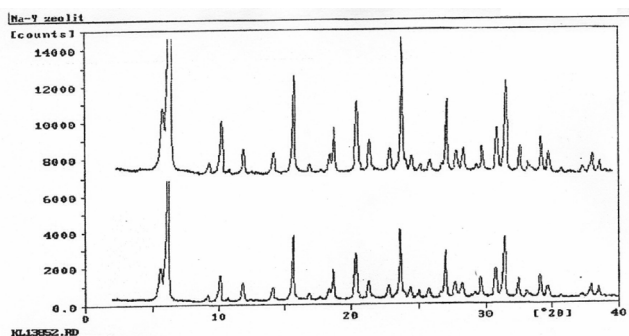


2. Ábra. A „szabad” és a rögzített Fe(Pc)-komplex, valamint  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hordozó FT-IR spektruma.

A komplex felülethez kötését Augustine módszerével hajtottuk végre, kötőanyagként foszforwolfrámsavat használva. A heterogenizált katalizátort szintén jellemeztük FT-IR spektroszkópiával. A jellemzés során felvettük a „szabad” komplex, a hordozó és a heterogenizált minta spektrumát, majd a fenti spektrumokat összehasonlítva azt tapasztaltuk, hogy a rögzített komplex is a ftalocianin-ligandum jellegzetes elnyeléseit mutatta, utalván arra, hogy a felülethez rögzített komplex a Fe(Pc).

A komplextartalom meghatározása ICP-AES technikával történt, cc. salétromsavas mintaelőkezelés után. Tekintettel arra, hogy a zeolitba beépített komplex esetén a nem komplexálódott  $\text{Fe}^{2+}$  ionokat visszacsereeltük  $\text{Na}^+$  ionokra, a meghatározott  $\text{Fe}^{2+}$  mennyiségét a bezárt komplex mennyiségével vettük azonosnak. Ez az adat a felülethez kötött komplex esetén 35,8  $\mu\text{mol Fe/g}$ , míg a beépített komplex esetében 42,0  $\mu\text{mol Fe/g}$  volt.

A „ship-in-a-bottle” módszerrel előállított katalizátor esetén XRD felvételekkel ellenőriztük az esetleges változásokat a zeolit szekezetében. A komplex beépítése előtt és után felvett XRD spektrumok összehasonlítása, a zeolit szerkezetének változatlanására utaltak (3. ábra).

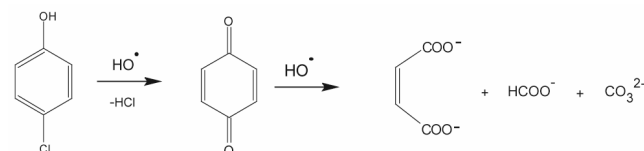


3. Ábra. A NaY zeolit XRD spektruma a komplex beépítése előtt és után.

### 3.2. A 4-klórfehol oxidatív bontása

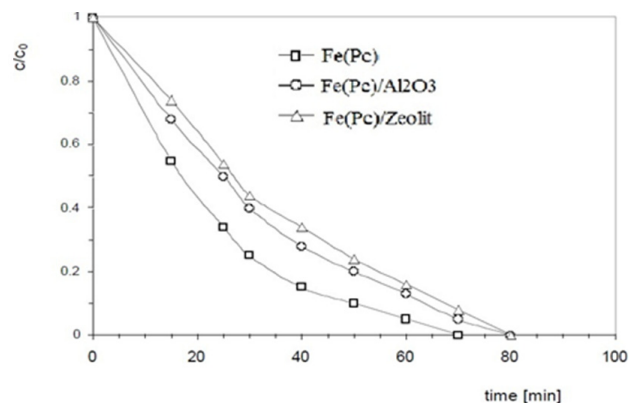
A 4-klórfehol (4-Cp) oxidatív degradációjának vizsgálatára 8 különböző központi fémvel (Fe, Ni, Co, Zn, Si, Cu,

Ti, Al) rendelkező ftalocianin-katalizátort és hidrogén-peroxidot, mint oxidálószer alkalmaztunk. Az átalakulást a 4-klórfehol koncentráció-csökkenésével követtük. Az egyes katalizátorok esetében azt tapasztaltuk, hogy a kocentráció gyakorlatilag változatlan maradt, kivéve a Fe(Pc)-t, amely esetében egy kb. 25 %-os csökkenést észleltünk. Ez azt jelenti, hogy a különböző ftalocianin-komplexek közül a Fe(Pc) volt a legaktívabb. A különböző oxidálószer összehasonlításakor a Fe(Pc) alkalmazása során azt tapasztaltuk, hogy a terc- butil-hidroperoxiddal (TBHP) teljes konverzió érhető el.



4. Ábra. A 4-klórfehol oxidatív degradációjának folyamata és végtermékei.

A homogén fázisú vizsgálatainkat követően a heterogenizált katalizátoraink aktivitását teszteltük. Együttal összehasonlítottuk a kétféle – felülethez rögzítés és a zeolitba beépítés - immobilizálási módszer hatékonyságát is. A homogén közegben optimálisnak talált reakciókörülményeket alkalmaztunk heterogén körülmények között is (5. ábra), de hosszabb reakcióidővel dolgoztunk.



5. Ábra. A 4-klórfehol oxidációja homogén és heterogenizált Fe(Pc)-katalizátorokkal.

Az 5. ábrán láthatjuk, hogy a heterogenizált katalizátoraink is aktívak voltak a 4-klórfehol oxidatív lebontásában, az alkalmazott hosszabb reakcióidővel. A homogén komplex kb. 70 a heterogenizált komplexek pedig 80 perc alatt bontották le a 4-klórfeholt. Az 1. táblázatban a heterogén katalizátorok komplextartalmát és a 15. percen mért konverzió értékek alapján számolt TOF értékeket láthatjuk.

Amint a táblázatból kitűnik a TOF összehasonlításával, a felületre rögzített komplex fajlagos aktivitása egy kicsit magasabb volt, mint a homogén komplexé. Ezt a tényt valószínűleg a Fe(Pc) rossz oldékonysága ill. a rögzített komplexnek az a tulajdonsága magyarázza, hogy a rögzítés miatt nem képes dimerizálódni, ami az aktivitásvesztést okozhatja homogén közegben.

A két heterogenizált komplex aktivitását összehasonlítva azt állapíthatjuk meg, hogy a görbék lefutása (5. ábra) nagyon hasonló volt. A fajlagos aktivitás tekintetében a TOF

**1. Táblázat.** A 4-klórfehol oxidációja homogén és heterogénizált Fe(Pc)-komplexeken.

Katalizátorok	Fe(Pc) [mol]	Degradáció [%]	TOF [h <sup>-1</sup> ]
Fe(Pc)	8,8 x 10 <sup>-6</sup>	45	2,04
Fe(Pc)/Z	6,3 x 10 <sup>-6</sup>	26	1,65
Fe(Pc)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,4 x 10 <sup>-6</sup>	32	2,38

Reakciókörülmények: 25 °C, 50 ml 2x10<sup>-4</sup> mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú 4-klórfehol oldat, Fe(Pc) 5 mg, Fe(Pc)/hordozó: 150 mg, 0,2 ml TBHP

összehasonlításával azt láthatjuk, hogy a felületen rögzített komplex aktívabb volt, mint a zeolitba épített. Ezt a kísérleti tapasztalatot a zeolitba épített komplexnek a 4-klórfehol számára nehezebb hozzáférhetőségével magyarázhatjuk.

A heterogénizálás egyik fontos célkitűzése az újra felhasználás, melyet egyszerű szűréssel és reakcióban való ismételt felhasználással lehet végrehajtani. Mindkét típusú katalizátor esetében kétszeri újrafelhasználást vizsgáltunk meg és megállapítottuk, hogy a zeolit belsejébe zárt komplex esetében az első használat utáni aktivitás csökkenés stabilizálódik a további újrafelhasználások során, míg a felülethez rögzített katalizátor esetében az aktivitáscsökkenés folyamatos volt. Ez a tény valószínűleg a rögzített komplex kismértékű leoldódásával értelmezhető. Ez a kísérleti tény sajnos kedvezőtlenül befolyásolja a vizsgált reakció gyakorlati alkalmazhatóságát, ami a különböző klórozott fenolszármazékok eltávolítását jelenti a szennyvizekből. Így a jelenleg rendelkezésünkre álló kísérleti adatok alapján a zeolitba beépített heterogénizált katalizátor gyakorlati felhasználása valószínűsíthető.

### 3.3. A katalitikus transzferhidrogénezés vizsgálata

A már igen széles körben vizsgált katalitikus transzferhidrogénezés továbbfejlesztésének egyik új kihívása a drága átmeneti fémek, mint Rh, Ru helyettesítése olcsóbb, könnyebben beszerezhető katalizátorokkal. Ennek a gondolatnak a jegyében vizsgáltuk meg a Fe(Pc)-komplex alkalmazását a CTH reakciókban. Célul tűztük ki a karbonil csoport hidrogénezését, vagyis aldehidek és ketonok redukcióját. Az aldehidek közül a benzaldehid, a ketonok közül pedig az acetofenon transzferhidrogénezésében először a bázis, a hőmérséklet, a katalizátor mennyiségének valamint a reakcióidőnek az optimalizálását hajtottuk végre. Ezt követően az optimális körülmények között különbözőképp szubsztituált benzaldehid és acetofenon származékok redukcióját vizsgáltuk a megfelelő alkohollá.

#### 3.3.1. Aldehidek és ketonok katalitikus transzferhidrogénezése

A 2. táblázatból láthatjuk, hogy a különböző aldehidek esetén a Fe(Pc) jól katalizálja a CTH reakcióit. Kiemelkedően nagy konverziót értünk el a szubsztituálatlan és az elektronküldő csoportokkal szubsztituált benzaldehid esetében (2. és 7. minta) csakúgy, mint a 4-klór-benzaldehidnél (6. minta). Az elektronvonzó csoporttal szubsztituált nitrobenzaldehidek közül a para- helyzetű adta a legnagyobb, míg az orto- helyzetben szubsztituált a legkisebb konverziót (3., 4. minta), ami nagy valószínűséggel a konjugáció különböző mértékű kiterjedésének tudható be (5. minta).

**2. Táblázat.** Különbözőképp szubsztituált benzaldehidek CTH reakciói Fe(Pc)- katalizátorral.

Ssz.	Kiindulási anyag	Termék	Konv.[%]
1.	benzaldehyd	benzil-alk.	> 99
2.	2-MeO- benzald.	2-MeO- benzil-alk.	> 99
3.	4-NO <sub>2</sub> - benzald.	4-NO <sub>2</sub> - benzil-alk.	91
4.	3-NO <sub>2</sub> - benzald.	3-NO <sub>2</sub> - benzil-alk.	57
5.	2-NO <sub>2</sub> - benzald.	2-NO <sub>2</sub> - benzil-alk.	25
6.	4- Cl- benzald.	4- Cl – benzil-alk.	> 99
7.	2,4-diMeO-benzald.	2,4-diMeO-benzil-alk.	98
8.	4-OH- benzald.	4-OH- benzil-alk.	0

Reakciókörülmények: 4 h , 80 °C, 2 ml propán-2-ol, 0,0038 mmol Fe(Pc), 0,38 mmol aldehyd, 0,095 mmol NaOH.

Homogén közegű vizsgálataink után a heterogén katalizátorok alkalmazása következett, amelyhez az Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hordozó felületére rögzített katalizátort használtuk. A reakciókban a homogén közegű optimalizáláshoz képest megnöveltük a reakcióidő hosszát és az alkalmazott bázis mennyiségét.

**3. Táblázat.** Különbözőképp szubsztituált benzaldehidek CTH reakciói Fe(Pc)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátorral.

Ssz.	Kiindulási anyag	Termék	Konv.[%]
1.	benzaldehyd	benzil-alk.	> 99
2.	2-MeO- benzaldehid	2-MeO- benzil-alk.	> 99
3.	4-NO <sub>2</sub> - benzaldehid	4-NO <sub>2</sub> - benzil-alk.	85,5
4.	4- Cl-benzaldehid	4- Cl –benzil-alk.	70
5.	2,4-diMeO-benzald.	2,4-diMeO-benzil-alk.	97

Reakciókörülmények: 6 h, 80 °C, 2 ml propán-2-ol, 0,04 g (0,0019 mmol) Fe(Pc)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> , 0,19 mmol NaOH, 0,38 mmol aldehyd.

A 3. táblázat jól mutatja, hogy a vizsgált aldehidek esetében a heterogénizált katalizátorunk is megfelelő aktivitást mutatott, olyannyira, hogy a konverzió elérte a homogén közegben kapott eredményeket. Vagyis heterogén rendszerben is jó és kitűnő konverziókat értünk el a különböző benzaldehid származékok katalitikus transzferhidrogénezésében.

A heterogénizált katalizátor alkalmazása előtt meggyőződünk afelől, hogy az Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hordozó önmagában katalitikusan inaktív.

#### 3.3.2. Ketonok katalitikus transzferhidrogénezésének vizsgálata

A karbonil csoport redukciójának kiterjesztése érdekében megvizsgáltuk a különbözőképp szubsztituált ketonok redukcióját is (4. táblázat).

A 4. táblázat azt mutatja, hogy nemcsak az aldehidek, de a ketonok CTH reakcióját is megfelelő aktivitással hajtottuk végre. A különbözőképp szubsztituált származékok

**4. Táblázat.** Különböző ketonok CTH reakciói Fe(Pc)-katalizátorral.

Sz.	Kiindulási anyag	Termék	Konv.[%]
1.	acetofenon	1-feniletanol	96
2.	4-Me-acetofenon	4-Me-1-feniletanol	86
3.	4-MeO-acetofenon	4-MeO-1-feniletanol	63
4.	3,5-diMeO-acetofenon	3,5-diMeO-1-feniletanol	42

Reakciókörülmények: 12 h, 80 °C, 2 ml propán-2-ol, 0,0038 mmol Fe(Pc), 0,38 mmol keton, 0,38 mmol NaOH.

összehasonlítása során azt láthatjuk, hogy az elektronküldő csoportokkal szubsztituált ketonok reaktivitása kisebb, mint az acetofenoné, ami ellentétes az aldehideknél tapasztalt trenddel. Ezt a tényt az aldehidek és ketonok különböző reaktivitásával magyarázhatjuk, ill. az ebből eredő mechanizmusbeli különbözőséggel.

**5. Táblázat.** A különböző ketonok CTH reakciói Fe(Pc)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátorral.

Sz.	Kiindulási anyag	Termék	Konv.[%]
1.	acetofenon	1-feniletanol	90
2.	4-Me-acetofenon	4-Me-1-feniletanol	71
3.	4-MeO-acetofenon	4-MeO-1-feniletanol	30
4.	3,5-diMeO-acetofenon	3,5-diMeO-1-feniletanol	22

Reakciókörülmények: 12 h, 80 °C, 2 ml propán-2-ol, 0,04g Fe(Pc)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,38 mmol NaOH, 0,38 mmol keton.

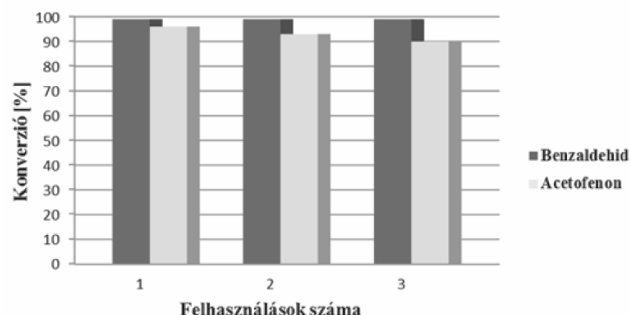
Az 5. táblázat a heterogenizált katalizátorunk felhasználását mutatja különböző ketonok esetében, ahol a homogén közegben végrehajtott reakciókhoz képest a körülményeken nem változtattunk. A táblázat adataiból jól látszik, hogy a ketonok CTH reakciói heterogenizált Fe(Pc)-katalizátorral némileg kisebb konverziót adtak, mint a homogén közegű vizsgálatok, de tendenciájában hasonló viselkedést mutattak. Azaz a heterogenizált katalizátorunk ebben az esetben is aktívnak bizonyult. Habár a különböző acetofenon származékok transzferhidrogénezésével kapott konverziók közepesnek mondhatók, kivéve az acetofenon esetét, de a trend megegyezett a homogén fázisban kapottakkal.

A katalitikus transzferhidrogénezési reakciók végrehajtása során az aldehidek és a ketonok esetében egyaránt nem észleltünk számottevő melléktermék keletkezését, csakúgy, mint a hasonló CTH reakciókat vizsgáló<sup>27</sup> irodalmi hivatkozásban M. Beller és munkatársai.

### 3.3.3. A heterogenizált Fe(Pc)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátorok újra felhasználhatóságának vizsgálata

Amint arról már korábban szó volt, a heterogenizálás egyik előnye a katalizátor újrahasznosíthatósága, ezért CTH reakciók során is megvizsgáltuk a heterogenizált komplex újra felhasználhatóságát (6. ábra). Három egymást követő reakcióban vizsgáltuk a benzaldehid és az acetofenon redukcióját és azt tapasztaltuk, hogy a katalizátor megőrizte eredeti aktivitását az aldehid esetében, ugyanakkor az acetofenon redukciójakor némileg csökkenő aktivitást

mutatott. Ez a tény nagy valószínűséggel az aldehidek és ketonok reaktivitásbeli különbözőségével van összefüggésbe.

**Fe(Pc)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> újrafelhasználása a benzaldehid és az acetofenon CTH reakcióiban****6. Ábra.** A heterogén katalizátor újrafelhasználási vizsgálata a benzaldehid és az acetofenon CTH reakcióiban.

## Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönetüket fejezik ki a pénzügyi támogatásért a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0047 „Új, funkcionális anyagok által kiváltott biológiai és környezeti válaszok” című projekt és az OTKA NN- 103191 szerződésnek.

## Hivatkozások

- Linstead, R.P. J. Am. Chem. Soc. **1934**, 1016.
- Leznoff, C.C.; Lever, A.B.P. Phthalocyanines-Properties and Applications, VCH, Weinheim: New York, I-IV, **1993**.
- Moser, F.H.; Thomas, A.L. Phthalocyanine Compounds., Reinhold Publ. Co., New York, Chapman and Hall: London, **1963**.
- Antus, S.; Matyus, P., Szerves kémia III. **2005**
- Sorokin, A.; De Suzzoni-Dezard, S.; Poullain, D.; Noel, J.-P.; Meunier, B. J. Am. Chem. Soc. **1996**, 118, 7410-7411.
- Sehloho, N.; Nyokong, T. J. Mol. Catal. A: Chem. **2004**, 209, 51-57.
- Valente, A.A.; Vital, J. J. Mol. Catal. A: Chem. **2000**, 156, 163-172.
- Kluson, P.; Drobek, M.; Krejčíková, S.; Krysa, J.; Cajthaml, T.; Rakusan, J. Appl. Catal. B **2008**, 80, 321-326.
- Kluson, P.; Drobek, M.; Strasak, T.; Krysa, J.; Karaskova, M.; Rakusan, J. J. Mol. Catal. A **2007**, 272, 213-219.
- Kluson, P.; Drobek, M.; Kalaji, A.; Zarubova, S.; Krysa, J.; Rakusan, J. J. Photochem. Photobiol. A **2008**, 199, 267-273.
- Braun, F.M.; Maurette, M.-T.; Oliveras, E. Photochemical Technology, Wiley: Chichester, **1991**.
- Zhang, X.-F.; Xu, H.J. J. Photochem. Photobiol. B **1994**, 22, 235-239.
- Fotte, C.S. Photochem. Photobiol. **1991**, 54, 659.
- Herron, N.; Stucky, G.D.; Tolman, C.A. Inorg. Chim. Acta. **1985**, 100, 135.
- De Vos, D.E.; Thibault-Starzyk, F.; Knops-Gerrits, P.P.; Jacobs, P.A. Macromol. Symp. **1994**, 80, 157-184.
- Nagel, U.; Kinzel E. J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1986**, 1098.
- Balkus, K.J., Jr.; Gabrielov, A.E. J. Inclusion. Phenom. Mol. Recognit. Chem. **1995**, 21, 159.
- Augustine, R.L.; Tanielyan, S.K.; Anderson S.; Yang, H. Chem. Commun. **1999**, 1257-1258.
- Gladiali S.; Alberico, E. Chem. Soc. Rev. **2006**, 35, 226-236.

20. Noyori, R.; Yamakawa, M.; Hashiguchi, S. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7931-7944.
21. Fache, F.; Schilz, E.; Tommasino, M. L.; Lemaire, M. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2159-2232.
22. Meyer, N.; Lough, A. J.; Morris, R. H. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 5605-5610.
23. Mikhailine, A. A.; Morris, R. H. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 11039-11044.
24. Mikhailine, A. A.; Maishan, M. I.; Lough, A. J.; Morris, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 12266-12280.
25. Prokopchuk, D. E.; Sonnenberg, J. F.; Meyer, N.; Zimmer-De Iulii, M.; Lough, A. J.; Morris, R. H. *Organometallics* **2012**, *31*, 3056-3064.
26. Enthaler, S.; Erre, G.; Tse, M. K.; Junge, K.; Beller, M. *Tetrahedron Letters* **2006**, *47*, 8095-8099.
27. Enthaler, S.; Spilker, B.; Erre, G.; Junge, K.; Tse, M. K.; Beller, M. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 3867-3876.

### Preparation and application of immobilized Iron(II) phthalocyanine in oxidation and reduction reactions

Macrocyclic compounds known as phthalocyanines (Pc's) were first described in 1930's. Since then, many interesting applications have appeared due to their unique physical and chemical properties. Recently photocatalytic activity of some phthalocyanines was discovered and phthalocyanines, which are not active in photocatalysis, can also be used as oxidation catalysts in dark, together with common oxidation agents: hydrogen peroxide, peroxyacetic acid and tert-butylhydroperoxide (t-BuOOH).

Metal(phthalocyanine) complexes were prepared and applied in the oxidative degradation of 4-chlorophenol using  $H_2O_2$  and tert-BuOOH, as oxidants. Among the prepared complexes Fe(Pc) seemed to be the most active one, consequently this complex was heterogenized in two different ways: to anchor into the  $Al_2O_3$  surface and to built inside the NaY zeolite, by intrazeolite synthesis. The immobilized catalysts were applied in the oxidative degradation of 4-chlorophenol and they were found to be active in the above reaction. However, the two heterogenized catalysts had different behaviour; having determined the amount of complex on the immobilized samples, we can calculate the specific rate at 15 min and compare to each other. With this comparison we could see, that the anchored catalyst has a little higher activity than the homogeneous complex, meanwhile the TOF of the encapsulated one somewhat lower. The first observation is in good correlation with our former results. This is one of the advantages of the immobilized catalyst. However, the results of encapsulated complex are in contradiction with the above observation. Studying the performance of im-mobilized catalysts, not only the activity is important but the stability, as well, since the most important advantages of immobilization are the easy handling and recyclability of the immobilized complexes. Consequently we have studied the reusability of our heterogenized samples. The catalysts were simply filtered from the reaction mixture and applied in additional runs without further purification or activation. Both the immobilized samples were applied in three subsequent runs and we could observe the following: while the „ship-in-a-bottle“ type catalyst showed the expectable behaviour, the catalyst, made by the grafting method, was different. The activity of the Fe(Pc)/Z catalyst decreased after the first run, but it was constant in an additional run. This means that the zeolite encapsulated catalyst preserved its activity, while the other immobilized sample – the one, which had the higher TOF- lost activity in every subsequent run.

Comparing the two heterogenized catalysts and considering their stability, the encapsulated catalyst had a better performance having more or less the same activity. In spite of the fact that the encapsulated complex had a little bit lower TOF but its activity was constant in subsequent runs. Meanwhile the activity of the anchored complex decreases in every subsequent run. From the practical point of view, the stability is even more important than the higher TOF, which means, the encapsulated catalyst seems to be the better catalyst.

Reduction of carbonyl functionality of aldehydes and ketones by metal-catalysed transfer hydrogenation (CTH) using a suitable hydrogen donor is a valuable synthetic tool and was proven to be an elegant alternative of hydrogenation with molecular hydrogen. Since this latter one is often associated with risks, requires usually high pressure apparatus, the alternative method has been applied in several laboratories. Organic molecules such as hydrocarbons, primary and secondary alcohols, and formic acid and its salts have been used as hydrogen source in CTH reactions. Transition metals such as Rh, Ir, Ni, Pd and for carbonyl reduction Ru-complexes and for propanol in the presence of base can catalyse the reduction.

An interesting challenge was to apply the Fe(Pc) catalyst in the catalytic transfer hydrogenation of aldehydes and ketones in order to replace the expensive metals like Rh, Ru with an easily available, cheap metal. Iron(II)phthalocyanine was applied in the catalytic transfer hydrogenation of different aldehydes and ketones, in the presence of base and 2-propanol. The reaction conditions were optimized in homogeneous conditions using benzaldehyde and acetophenone. In the optimum conditions several differently substituted aldehydes and ketones were hydrogenated with excellent and good conversions. Among the heterogenized Fe(Pc) catalysts, the anchored version was used in the hydrogenation reactions of aldehydes and ketones, as well. It was found that the activity of anchored Fe(Pc) catalyst was about the same, as the homogeneous complex in the case of both starting materials. In the recycling experiments the conversion of benzaldehyde did not decrease, meanwhile the conversion of acetophenone decreased a little bit. This fact was explained by the different reactivities of the two starting materials.

The results of these experiments show clearly, that the Fe(Pc) is a good, easily available, cheap catalyst both in oxidation and CTH as well.