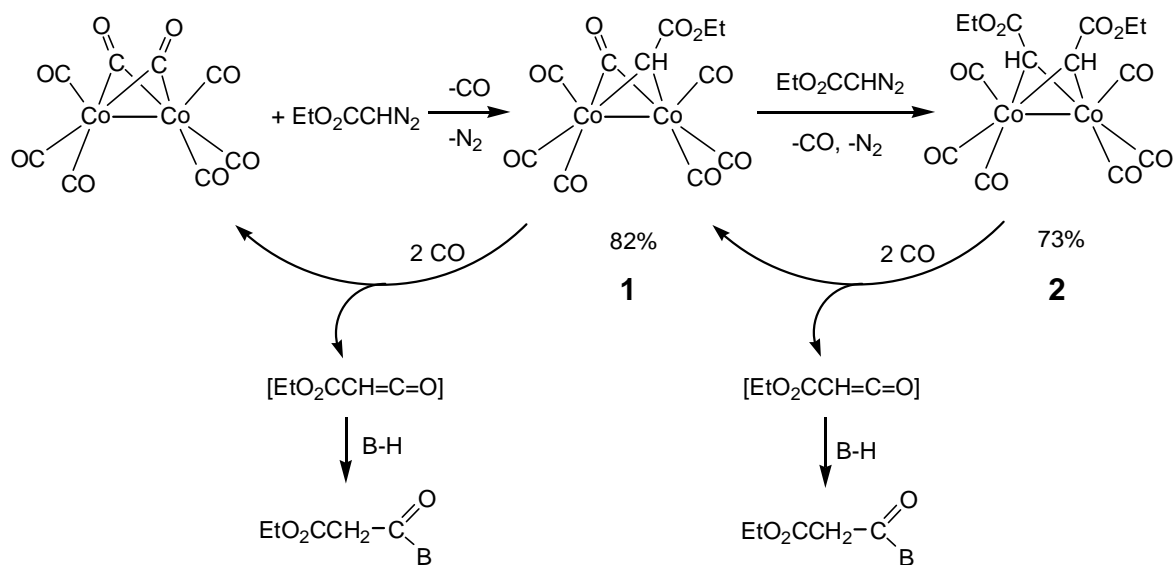


A szintetikus kémiában rendkívül értékesek az új szén-szén kötéshez vezető kémiai reakciók. Ilyen például a homogén átmenetifém-organikus katalízis egyik elemi lépése is, amelyben egy alkil-fém kötésbe beékelődik egy koordinált szén-monoxid és acil-fém kötés jön létre. Ez az elemi lépés az ipari jelentőségű katalitikus olefin-hidroformilezés és különféle rokon karbonilezési reakciók sokat vizsgált kulcslépése.

A hidroformilezéssel kapcsolatos irodalomban egyre több kísérleti munka szól átmenetifém-karbén komplexek többé-kevésbé sikeres alkalmazásáról [1-3]. Átmenetifém-karbén komplexek előállításának egyik gyakran alkalmazott módja a diazoalkánok átmenetifém-komplexekkel való reakciója. Az elmúlt évtizedekben gazdag tapasztalatokat szereztünk a kobalt-karbonilok kémiája terén és feltűnt, hogy más átmenetifém-komplexekkel szemben a kobalt-karbonilok alapvegyületét, az oktakarbonil-dikobaltot hatástalan diazo-bontó katalizátornak tekintették [4]. Ez indított bennünket a  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  és diazoalkánok reakciójának tüzesebb vizsgálatára. A kutatási terv ezen részének kidolgozásában a témavezetőkön kívül Dr. Kégl Tamás tudományos munkatárs, Fördös Eszter, Seres Boglárka és Ungvári Neszta vegyész hallgatók vettek részt. E beszámolóban összefoglalt eredményekkel egy sok színű kémia további kutatásra érdemes képét kívánjuk bemutatni.

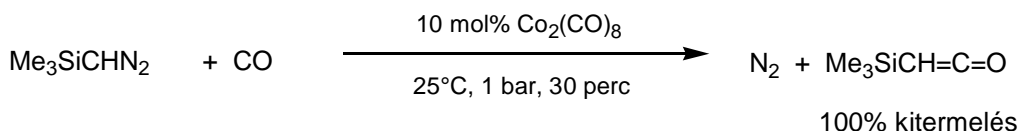
Tisztáztuk, hogy oktakarbonil-dikobalt és etil-diazoacetát szobahőmérsékleten és légköri nyomáson lejátszódó reakciójában jó kitermeléssel izolálható, eddig nem ismert karbén-komplexek (**1** és **2**) képződnek, amelyeket különféle spektroszkópai módszerekkel jellemeztünk. Alapvető felismerésünk az, hogy szén-monoxid vagy trifenil-foszfán hatására az etoxikarbonil-karbén ligandum egy a kobaltnak koordinált szén-monoxid ligandummal egyesülve etoxikarbonil-ketén formájában kiszorítható a komplexekből. A rendkívül nagy reakcióképességű etoxikarbonil-ketén disszociábilis hidrogénnel rendelkező B-H típusú molekulákkal gyors reakcióban a megfelelő karbonsav származékot eredményez ciklikusan ismétlődő katalitikus reakcióban 100%-ot megközelítő termeléssel [5,6] (1. séma). Hidroxil-tartalmú B-H típusú vegyületekkel a malonsav aszimmetrikusan észterezett származékaihoz jutunk egyszerűen kivitelezhető eljárásban. Ilyen malonsav származékok más úton csak fáradságosabban állíthatók elő.

1. Séma

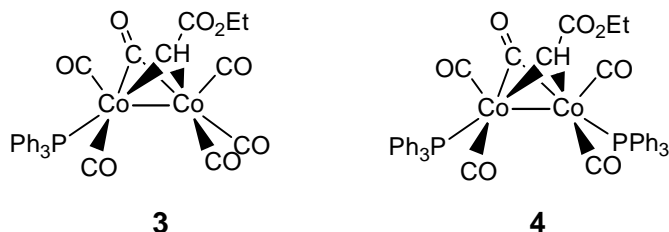


Miután tisztáztuk a katalitikus ciklusban résztvevő komplexek szerkezetét, reakciókinetikai módszerekkel megállapítottuk az oktakarbonil-dikobaltból etil-diazoacetát hatására keletkező **1** komplex képződési kinetikáját [7].

Az általunk felfedezett trimetilszilil-diazoacetán  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -katalizált karbonilezését szobahőfokon és légköri nyomáson alkalmas preparatív módszerre fejlesztettük trimetilszilil-ketén minden eddiginél egyszerűbb és hatásosabb előállítására [8]:



A 82% illetve 73%-ban izolált **1** és **2** karbén-komplexek trifenil-foszfánnal lejátszódó reakcióit és termékeit tisztáztuk, és megállapítottuk, hogy a trifenil-foszfán-szubsztituált származékok (**3** és **4**) más foszfán-származékokkal egyetemben ugyancsak alkalmas katalizátor prekursorok a katalitikus karbonsav szintézisekben [9].



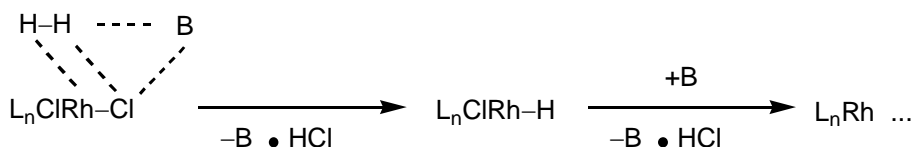
A monotrifenil-foszfán-szubsztituált egy karbén hidas komplex,  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{CHCO}_2\text{Et})(\text{PPh}_3)$  (**3**) szerkezetét egykristály röntgendiffrakciós módszerrel megvizsgáltuk, és megállapítottuk, hogy a foszfán foszfor atomja *transz*-helyzetben található a karbén szénnel. A bisz-trifenil-foszfán-szubsztituált egy karbén hidas komplex,  $\text{Co}_2(\text{CO})_5(\text{CHCO}_2\text{Et})(\text{PPh}_3)_2$  (**4**) esetében azonban még nem sikerült szerkezetvizsgálatra alkalmas egykristályt készíteni, de spektroszkópai tulajdonságai alapján a szerkezetét valószínűsítettük [9].

A  $^{13}\text{CO}$ -val végzett kísérleteinkkel igazoltuk, hogy a karbonsav-származékokba beépülő szén-monoxid nem a gáz-fázisból, hanem a kobalthoz koordinált CO ligandumok közül való. Bizonyítottuk a komplexek fluxionális viselkedését [10].

Összefoglalva a fenti eredményeket megállapíthatjuk, hogy nemcsak érdekes szerkezetű új komplexeket, hanem rendkívül hatásos új kobalt-katalizált szén-szén kötéshez vezető, általánosan alkalmazható egyreakcióedényes (one-pot) szintézis utakat fedtünk fel különféle karbonsav-származékok előállítására. Ezek köre bővíthető, mert az általunk felismert katalitikus reakcióban képződő ketén reakció-partnereként nem csak disszociálisan hidrogénnel rendelkező O-H, N-H, és C-H típusú vegyületek kínálhatók fel, hanem többé-kevésbé poláros A=B típusú vegyületek is, amelyekkel a ketének 2+2 addíciós reakciót eredményeznek [11].

A kutatási terv másik részében átmenetifémhez kötött karbénok, az u. n. karbenoidok szerepét kíséreltük meg tisztázni a Freonok katalitikus dehidrohalogénezési reakciójában. Ezen kutatás kísérleteit Dr. Sisak Attila tudományos főmunkatárs irányította, a kísérleteket pedig Simon Ottó vegyész-, majd PhD halgató, Bene György vegyész hallgató, Klujber Lajosné vegyésztechnikus és Nagy Ferenc vegyésztechnikus végezték. Kutatásaik eredménye az alábbi:

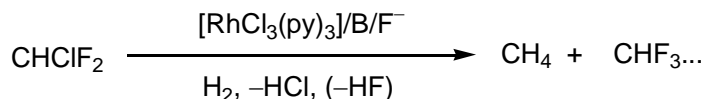
Új homogén katalizátorokat fejlesztettünk ki a környezetre káros CFC és HCFC vegyületek hidrodeklórozására. Vizsgáltuk a  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  freongáznak és a „zöld” hűtőanyag  $\text{CH}_2\text{FCF}_3$  intermedierjének, a  $\text{CHClFCF}_3$ -nak a hidrodehalogénezését (az utóbbit az R401 gázelegy komponenseként alkalmaztuk, amelynek összetétele:  $\text{CHClF}_2$  (53 tömeg%),  $\text{CH}_3\text{CHF}_2$  (13 tömeg%),  $\text{CHClFCF}_3$  (34 tömeg%)). A  $\text{CHClFCF}_3$   $\text{CH}_2\text{FCF}_3$ -vé történő szelektív hidrodeklórozásában 1 mol %  $[\text{RhCl}_3(\text{py})_3]$  komplex feleslegben alkalmazott piridin (py) jelenlétében aktívabbnak bizonyult az irodalomban általánosan használt Pd-tartalmú katalizátoroknál. A  $[\text{RhCl}_3(\text{py})_3]$  aktivitása a  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  hidrogénezésében is összevethető volt az 5%-os Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizátoréval. A kísérleteket 120 °C ( $\text{CHClFCF}_3$ ), illetve 170 °C ( $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ) hőmérsékleten és mintegy 10 Mpa  $\text{H}_2$  nyomáson végeztük.  $[\text{RhCl}_3(\text{py})_3]$  150 °C-on már az R401 gázelegy  $\text{CHClF}_2$  komponensét is hidrodeklórozta közepes hozammal. Pd(OAc) $_2$  foszfánfelesleg jelenlétében 120 °C-on a ligandumtól függő konverzióval hidrogénezte a  $\text{CHClFCF}_3$ -t és a  $\text{CHClF}_2$ -t. Legeredményesebbnek a bázikus és nagy térigényű  $^i\text{Pr}_3\text{P}$  ligandum alkalmazása bizonyult. A  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  szubsztrátum átalakulását mind a  $[\text{RhCl}_3(\text{py})_3]/\text{py}$ , mind pedig a Pd(OAc) $_2/^i\text{Pr}_3\text{P}$  rendszer esetében lényegesen megnövelte, ha fém-Mg-ot alkalmaztunk savmegkötő adalékként, az aktivitás növekedése ugyanakkor a szelektivitás romlásával járt. Az aktivitási és szelektivitási adatok, valamint irodalmi analógiák alapján mechanizmusjavaslatokat tettünk a  $[\text{RhCl}_3(\text{py})_3]/\text{py}$  és a Pd(OAc) $_2/^i\text{Pr}_3\text{P}$  katalizátorrendszerek működésére [12]. A Rh(I)-tartalmú aktív katalizátor – feltehetően  $[\text{RhH}(\text{py})_n]$  (n = 3, 4) – a  $\text{H}_2$  heterolitikus aktiválása révén alakul ki a  $[\text{RhCl}_3(\text{py})_3]$ -ből (L = Cl, py; B = py):



(L = Cl, py; B = py, NEt<sub>3</sub>)

Az irodalom difluor-karbén köztitermék képződését feltételezi CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> heterogén Pd-katalizátorokkal történő hidrodehalogénezése során. A fent ismertetett homogén katalizátorrendszerek esetében azonban CF<sub>2</sub>, vagy a megfelelő Rh- és Pd-karbén-komplexek fellépésére sem a termékösszetételből, sem modellkísérletekből nem tudunk következtetni CHClFCF<sub>3</sub> és CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> szubsztrátumok esetében [12].

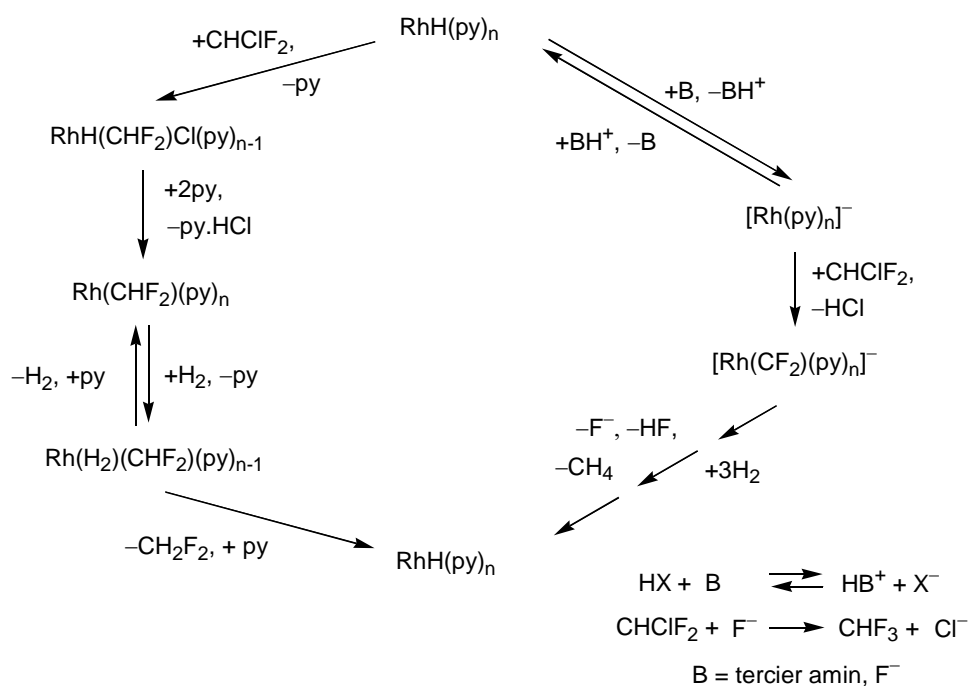
Megállapítottuk, hogy a tiszta CHClF<sub>2</sub> hidrodehalogénezése a [RhCl<sub>3</sub>(py)<sub>3</sub>]/py rendszerrel lassabb, mint az R401 gázelegy komponenseként vizsgálva. A piridin savmegkötő adalék egy részét erősen bázikus tercier aminokra (pl. etil-diciklohexil-aminra, vagy 1,8-dizabicyclo[5.4.0]undec-7-énre (DBU)) cserélve jelentősen nőtt az átalakulás (kb. 70% 150 °C-on, 6 ó alatt), amit F<sup>-</sup> ion adagolása még fokozott. Meglepő módon változott a termékösszetétel: a CH<sub>3</sub>F eltűnt, a CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> visszaszorult, és a CH<sub>4</sub> mellett CHF<sub>3</sub> (!) lett a főtermék [13]:



Trietil-amint adalékként alkalmazva a H<sub>2</sub>-nyomástól függően etán és etil-klorid melléktermék jelent meg, ez a mellékreakció pl. DBU használatával kiküszöbölhető volt. A fluoridion a CHClFCF<sub>3</sub> hidrogenolízisének sebességét is növelte (120 °C-on teljes átalakulás), itt azonban a CH<sub>2</sub>FCF<sub>3</sub> mellett új terméket egyértelműen nem sikerült azonosítanunk [14].

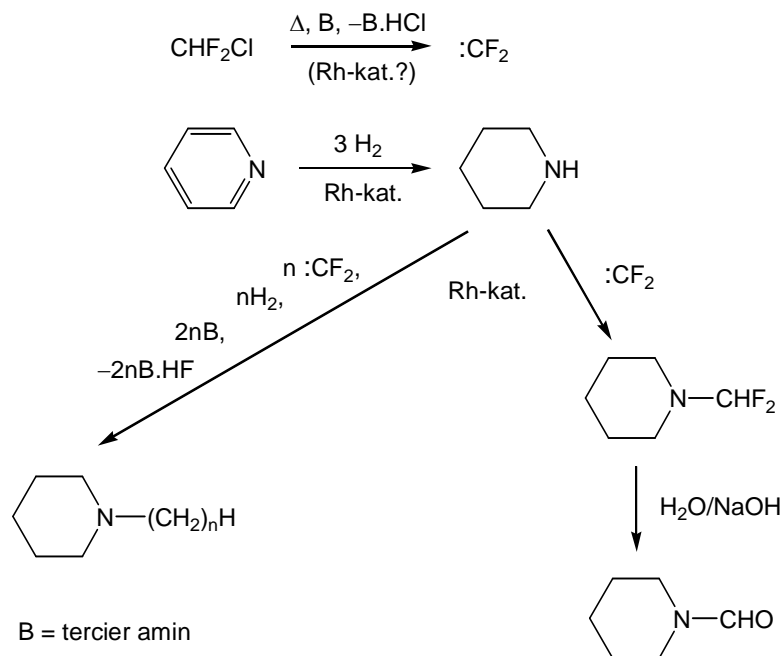
A reakciómechanizmus feltárását célzó kísérleteinkhez a korábbi rázóautoklávok helyett mágnesesen kevert autoklávot használtunk. Nyomásszabályozó alkalmazásával lehetővé vált, hogy a gáztérből közvetlenül mintát vegyünk. A CHClF<sub>2</sub>, a CH<sub>4</sub> és a CHF<sub>3</sub> relatív koncentrációjának időbeli változása autokatalitikus karaktert mutatott. F<sup>-</sup> ion adagolásával a kezdeti sebesség nőtt és az autokatalitikus karakter eltűnt. A CHF<sub>3</sub> részaránya nőtt a F<sup>-</sup> adagolásával és a tercier amin bázicitásának növelésével, ugyanakkor a Rh- és H<sub>2</sub>-koncentráció növelése a CH<sub>4</sub> részarányát növelte. Az erősen bázikus adalékok kedvező hatásának és a CHF<sub>3</sub> képződésének magyarázatát abban látjuk, hogy a tercier amin jelenlétében a reakcióelegyben a melléktermék HF jobban disszociál, mint piridin esetében. Így a CHF<sub>3</sub> a szubsztrátumból feltehetően nukleofil szubsztitúcióval képződik [15]. A CH<sub>3</sub>F hiánya és a CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> kis relatív koncentrációja valószínűtlenné teszi a CHClF<sub>2</sub> lépésenkénti redukcióját CH<sub>4</sub>-ná [13]. A folyadék-halmazállapotú melléktermékek (N-alkilezett piperidinek (C<sub>3</sub> - C<sub>20</sub>!)), szekunder amin adalék alkalmazásakor annak N-alkilezett származékai is) keletkezése miatt feltételezhető *karbén-típusú intermedier, illetve karbén-komplexek* fellépése. Ismert, hogy a CHClF<sub>2</sub> magas hőmérsékleten CF<sub>2</sub>-t ad [16], ez erős bázisok és Rh-komplex jelenlétében sokkal enyhébb körülményeink között is lejátszódhat! A CHClF<sub>2</sub> [RhCl<sub>3</sub>(py)<sub>3</sub>]/B/F<sup>-</sup> rendszer által katalizált hidrodehalogénezésének gázhalmazállapotú termékekekhez vezető valószínű reakcióútjait a 2. Séma mutatja be.

## 2. Séma



A terciér amin és  $\text{F}^-$  koncentrációjától független  $\text{CH}_2\text{F}_2$  képződését a baloldali (vö. [12]), a  $\text{CH}_4$ -ét és a  $\text{CHF}_3$ -ét a jobboldali – ródium-(difluor-karbén)-komplex inetermediereken keresztül végbemenő – reakcióúton képzeljük el. Az alkilezett amin melléktermékek keletkezésére a 3. Sémán bemutatott mechanizmust feltételezzük.

### 3. Séma



A reakciókörülmények között fellépő  $\text{CF}_2$  a priridin adalék hidrogéneződésével nyert piperidin N–H kötésébe ékelődik be, majd újabb  $\text{CF}_2$ -egységek belépésével és redukciójával alakul ki az N-alkil-piperidinek elegye. Mindez feltehetően a Rh-atom koordinációs övezetében megy végbe. Az N-formil-piperidin a reakcióelegy lúgos feledolgozásas során képződik. A 2. és 3. Sémában összefoglalt eredményeket hamarosan publikáljuk a *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* folyóiratban [14].

Felkérésére összeállítottuk a készülő *Handbook of Homogeneous Hydrogenation* 9. fejezetét (Dehalogenation reactions), amelyben összefoglaltuk a CFC-k és HCFC-k homogén katalitikus hidrodeklórozására vonatkozó irodalmi eredményeket beleértve a saját eddigi eredményeinket is [17].

Összefoglalva: CFC-k és HCFC-k hidrodehalogénezésére alkalmas, hatékony homogén katalitikus módszereket dolgoztunk ki, amelyek lehetővé teszik e környezetre káros anyagok hasznos termékekké való átalakítását.  $\text{CHClFCF}_3$ -ból  $\text{CH}_2\text{FCF}_3$ ,  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ -ből  $\text{CH}_2\text{F}_2$ ,  $\text{CHClF}_2$ -ből pedig  $\text{CHF}_3$  nyerhető jó, vagy közepes hozammal. Különösen ígéretesnek tűnik a  $[\text{RhCl}_3(\text{py})_3]/\text{B}$  (B = py, tercier amin,  $\text{F}^-$ ) rendszerek alkalmazása. Karbén-komplexek mint intermedierek fellépése a  $\text{CHClF}_2$  szubsztrátum esetében valószínűsíthető. További lehetőség az itt képződő *N*-alkilezett amin melléktermékek főtermékké tétele, és az alkilánc hosszának szabályozása.

#### Hivatkozott irodalom

- [1] F. Ungváry, *Coord. Chem. Rev.* 248 (2004) 867-880.
- [2] F. Ungváry, *Coord. Chem. Rev.* 249 (2005) 2946-2961.
- [3] F. Ungváry, *Coord. Chem. Rev.* Közlésre elküldve (2006).
- [4] M. P. Doyle, M. A. McKervey, T. Ye, *Modern Catalytic Methods for Organic Synthesis with Diazo Compounds*, Wiley, New York, 1998. p. 73.
- [5] R. Tuba, F. Ungváry, *J. Mol. Catal. A Chem.* 203 (2003) 59-67.
- [6] Tuba Róbert, PhD Disszertáció, Veszprémi Egyetem, 2003.
- [7] R. Tuba, E. Fördös, F. Ungváry, *J. Mol. Catal. A Chem.* 236 (2005) 113-118
- [8] R. Tuba, E. Fördös, F. Ungváry, *Inorg. Chim. Acta.* 358 (2005) 4081-4085.
- [9] N. Ungvári, T. Kégl, F. Ungváry, *J. Mol. Catal. A Chem.* 219 (2004) 7-11.
- [10] E. Fördös, N. Ungvári, T. Kégl, F. Ungváry, *Eur. J. Inorg. Chem.* Nyomdában (2006).
- [11] T. T. Tidwell, Ketenes, Wiley, New York, 1995. pp.486-503.
- [12] A. Sisak, O. B. Simon, K. Nyíri, *J. Mol. Catal. A Chem.* 213 (2004) 163-168.
- [13] O. B. Simon, A. Sisak, XVIth FEChem Conf. on Organometal. Chem., Budapest, 2005. Szept. 3-8, Book of Abstracts P71.
- [14] O. B. Simon, A. Sisak, *J. Mol. Catal. A Chem.*, közlésre előkészítve.
- [15] B. L. Edelbach, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 7734-7742.
- [16] például: R. Romelaer, V. Kruger, J. M. Baker, W. R. Dolbier, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 6767-6772
- [17] A. Sisak, O. B. Simon, Dehalogenation reactions. In *Handbook of Homogeneous Hydrogenation*, de Vries, H.; Elsevier, K.; Eds., Wiley-VCH, Weinheim. Nyomdában. 2006.