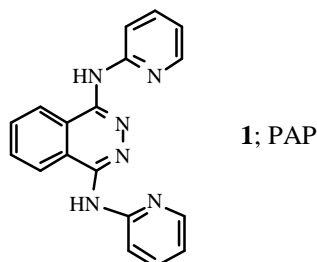
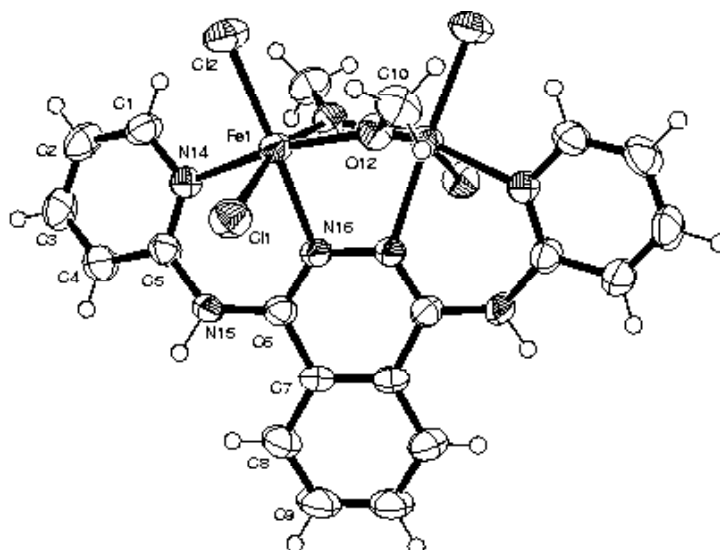


Új oxo-hidas vas(III)komplexeget állítottunk elő az 1,4-di-(2'-piridil)aminoftalazin (**1**, PAP) ligandum felhasználásával.



FeCl₂ és PAP reakciója metanolban oxigén atmoszférában Fe₂(PAP)(μ-OMe)₂Cl₄ (**2**) összetételű komplexet eredményezett. A komplexet kloroform-toluol elegyből átkristályosítva sikerült egykristályt nyerni, melynek röntgendiffrakciós vizsgálata alapján megállapítottuk, hogy a ligandum két-két nitrogénjéhez koordinálódó két vas(III) iont két metoxi-híd kapcsolja össze. A dimetoxi-híd szignifikánsan aszimmetrikus. További két-két klór atom koordinálódik mindkét vas(III) ionhoz. Mindkét vas ion torzult oktaédes környezetben van, amit a központi atom körüli kötésszögek is mutatnak. Az 1,4-di-(2'-piridil)aminoftalazin ligandum kétfogúként vesz részt a koordinációban. A kötéstávolságok és kötésszögek jól egyeznek a hasonló dimetoxi-dívas komplexeknél talált értékekkel.



Az infravörös és UV/Vis spektroszkópia eredményei összhangban vannak a diffrakciós eredményekkel. Az infravörös spektrumban a 3313 cm⁻¹-nél jelentkező NH vegyértékrezgés

egy típusú NH csoport jelenlétére utal. Az 1033 cm^{-1} -nél jelentkező sávok a ligandum tetradentát koordinációjára utalnak. A 784 és 473 cm^{-1} -nél található sávok a Fe-O-Fe rezgésre jellemzők. Az elektronikus spektrumban a 245 és 284 nm -nél fellépő sávok a ligandum π - π^* rezgései. Nem látunk sávot az alacsony energia tartományában, mivel a nagy spínyszámú vas(III) ionok gyenge d-d átmenetet mutatnak. A komplex Mössbauer spektrumából számolt izomer eltolódás és quadrupolus felhasadás értékei jellemzőek az oktaédes, nagy spínyszámú vas(III) ionokra.

Fe(OAc)₂ és PAP reakciójával az előző módszer szerint szintetizáltuk a Fe₂(PAP)(μ -OMe)₂(OAc)₄ (**3**) komplexet, melynek szerkezetét elemanalízis, infravörös, UV/Vis és Mössbauer spektroszkópia segítségével határoztuk meg, összehasonlítva az előbbi komplex megfelelő adataival. Az infravörös spektrumokból az acetát ionok monodentát koordinációjára lehet következtetni. Az 1577 és 1340 cm^{-1} -nél jelentkező sávok a CO₂ szimmetrikus és aszimmetrikus vegyértékrezgései. A különbség utal a monodentát koordinációra. A 776 és 457 cm^{-1} -nél található sávok a Fe-O-Fe rezgésre jellemzők. Az 1055 cm^{-1} -nél jelentkező sávok a piridin gyűrű koordinációjára jellemzőek. Az elektronikus spektrumban a 255 nm -nél fellépő sáv a ligandum π - π^* rezgése. A 362 nm -es sáv nagy moláris abszorpciós koefficienssel a ligandum-vas átmenetet jellemzi. Nem látunk sávot az alacsony energia tartományában, mivel a nagy spínyszámú vas(III) ionok gyenge d-d átmenetet mutatnak. A Mössbauer mérések eredményei oktaédes nagy spínyszámú vas(III) ionok jelenlétére utalnak, a Fe₂(PAP)(μ -OMe)₂Cl₄ komplexhez hasonlóan. A spektroszkópiai eredmények alapján feltételezzük, hogy a komplexben két metoxi híd kapcsolja össze a két vas iont, a négy acetát ion monodentát koordinációban van.

Megvizsgáltuk az előállított komplexek katalitikus aktivitását különféle telített szénhidrogének (ciklohexán, metil-ciklohexán, adamantán) oxidációjában. A reakció optimális körülményeinek kiválasztásához különböző oldószereket és oxidálószereket használtunk. Oxidálószerként hidrogén-peroxidot, *terc*-butil-hidroperoxidot, di-*terc*-butil-peroxidot és jodozobenzolt használtunk. Megállapítottuk, hogy mindkét komplex katalizálja alkánok oxidációját alkoholokká. Az oldószerek közül az acetonitril, az oxidálószerek közül a hidrogén-peroxid bizonyult legjobbnak. A két komplex közül a Fe₂(PAP)(μ -OMe)₂Cl₄ bír nagyobb aktivitással. Ciklohexanol és ciklohexanon közel equimoláris elegyét kaptuk 10 óra után 17 %-os hozammal. További hidrogén-peroxid hozzáadásával a hozam nőtt, ami azt

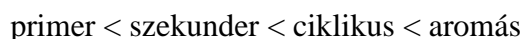
bizonyítja, hogy a katalizátor nem bomlott el. Mindkét komplex katalizálja hidrogén-peroxid dizmutációját, ami csökkenti oxidációs aktivitásukat.

A reakció mechanizmusának tisztázására további vizsgálatokat végeztünk. Jelentős mértékben csökkent a képződő ciklohexanol mennyisége ciklohexán oxidációjánál 2,6-di-*terc*-butil-4-metil-fenol, mint gyökfogó jelenlétében, ami gyökös mechanizmusra utal. Toluol oxidációjában kis mennyiségben sikerült kimutatni krezolok jelenlétét, ami azt mutatja, hogy hidroxil gyök jelen van a rendszerben. Nagyobb hidrogén-peroxid mennyisége esetén kevés ciklohexil klorid is képződött, ami arra utal, hogy ciklohexil gyök képződik a reakció során. Adamantánál a terciér/szekunder C–H kötés aktivitásának aránya 5,4 volt, ami szintén gyökös reakció útra utal. Ezt támasztotta alá a reakcióelegy UV/Vis vizsgálata is. A komplex acetonitriles oldatából az oxidálószer beadagolása után felvett UV/Vis spektrumban 650 nm-nél átmenetileg kimutatható egy széles sáv, ami vas(III)-peroxo intermedier jelenlétére utal.

Megvizsgáltuk az előállított oxo-hidas vas(III)komplexek $\text{Fe}_2(\text{ind})_2(\mu\text{-O})\text{Cl}_2$ (**4**) és $\text{Fe}_2(\text{PAP})(\mu\text{-OMe})_2\text{Cl}_4$ (**2**) katalitikus aktivitását különféle primer és szekunder alkoholok oxidációjában. A reakció optimális körülményeinek kiválasztásához különböző oldószereket és oxidálószerket használtunk. Oxidálószerként hidrogén-peroxidot, *terc*-butil-hidroperoxidot, *meta*-klór-perbenzoesavat és jodozobenzolt használtunk. Az oldószerek közül az aceton, az oxidálószeresek közül a hidrogén-peroxid bizonyult legjobbnak, de jó eredményeket kaptunk *terc*-butil-hidroperoxiddal és *meta*-klór-perbenzoesavval is. Szubsztrátumként benzil-alkoholt, 1-fenil-etanol, 2-fenil-etanol, ciklohexanol, 4-heptanol, oktanol és 2,2,4-trimetil-pentanol használtunk.

Megállapítottuk, hogy mindkét komplex katalizálja alkoholok oxidációját a megfelelő karbonil vegyületekké. A két komplex közül a $\text{Fe}_2(\text{ind})_2(\mu\text{-O})\text{Cl}_2$ bír nagyobb aktivitással.

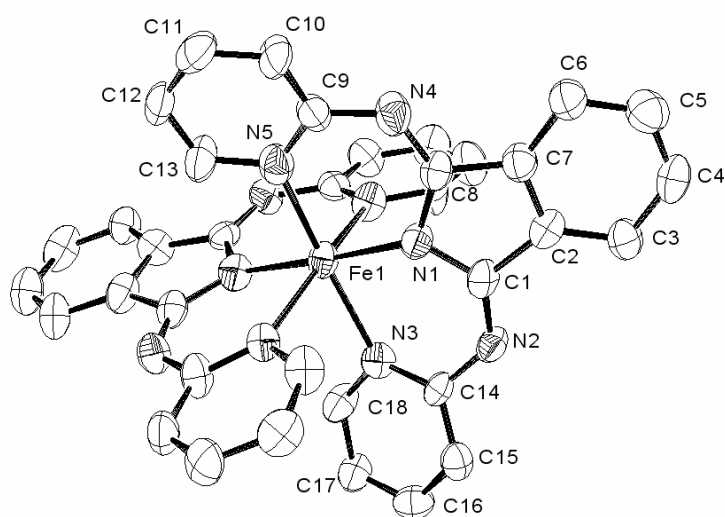
Az alkoholok reaktivitási sorrendje a következő:



A reakció mechanizmusának tisztázására további vizsgálatokat végeztünk benzil-alkohollal. A képződő benzaldehid mennyisége 2,6-di-*terc*-butil-4-metil-fenol, mint gyökfogó jelenlétében $\text{Fe}_2(\text{PAP})(\mu\text{-OMe})_2\text{Cl}_4$ esetében jelentős mértékben csökkent, $\text{Fe}_2(\text{ind})_2(\mu\text{-O})\text{Cl}_2$ katalizátor jelenlétében nem változott. Ez arra utal, hogy előző esetben a reakció gyökös, a második esetben pedig ionos mechanizmus szerint játszódik le. Deuterált benzil-alkohol oxidációjával

meghatároztuk a reakció kinetikus izotóp effektusát is. A kapott értékek ($k_H/k_D=1,8$ és $1,6$) arra utalnak, hogy a sebességhatározó lépés a C-H kötés felszakítása. Megvizsgáltuk az elektronikus tényezők hatását is a reakcióra. Egy sor *para*-szubsztituált benzil-alkohol (OMe, Me, Cl, NO₂) oxidációját tanulmányoztuk. A relatív reaktivitás és a Hammett egyenlet σ konstansa lineáris korrelációt mutat. A reakció konstans értéke és előjele ($\rho = -1,53$) azt mutatja, hogy elektron küldő csoportok növelik a reakció sebességét. Ebből arra lehet következtetni, hogy alkoholok oxidációja H₂O₂-al Fe₂(ind)₂(μ -O)Cl₂ komplex jelenlétében poláris átmeneti állapotokon keresztül játszódik le.

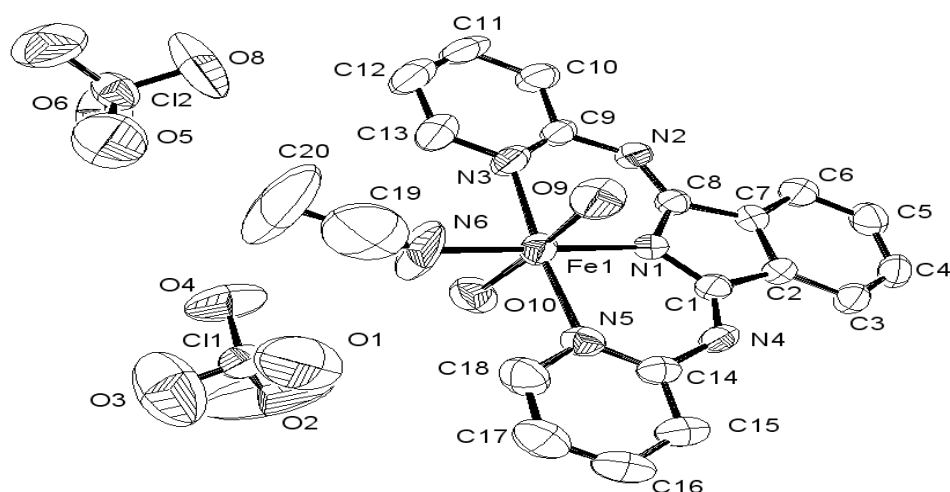
Új homoleptikus vas(II) komplexet állítottunk elő 1,3-bis-(2'-piridilimino)izoidolin (indH) (**5**) ligandum felhasználásával. Fe(ClO₄)₂ és indH reakciója acetonban trietil-amin hozzáadásával Fe(ind)₂ (**6**) komplexet eredményezett. A komplexet metanoltól átkristályosítva sikerült egykristályt nyerni, melynek röntgendiffrakciós vizsgálata alapján megállapítottuk, hogy az oktaéderes vas(II) ionhoz csak a két 1,3-bis-(2'-piridilimino)izoidolin ligandum 6 nitrogénje koordinálódik. A Fe-N távolságok nagy spínszámú vas(II) ionra utalnak. A Fe-N távolságok nagyobb értékeket mutatnak nagy spínszámú vas(II) ionok esetében, mint a kis spínszámú esetekben. Az oktaéderes elrendezést a vas(II) ion körül kötésszögek is bizonyítják.



Ezt támasztották alá a Mössbauer mérések eredményei is. Az izomer eltolódás értékek - amelyek érzékenyek mind az oxidációs állapotra, mind a spín állapotra - nagy spínszámú,

oktaéderez vas(II) ionra jellemző értékeket mutatnak. A quadrupolus felhasadás értékei megegyeznek a hasonló komplexekre kapott értékekkel. Az infravörös spektrumban a deprotonált izoindolin ligandumra jellemző sávok jelennek meg. Deprotonált izoindolin ligandumot tartalmazó komplexek 1600 cm^{-1} felett gyenge sávokat mutatnak, míg a semleges ligandumot tartalmazóknál két erős abszorpció jelentkezik 1600-1660 cm^{-1} tartományban. Az UV/Vis spektrum is összhangban van a szerkezettel. A 242 nm-nél jelentkező sáv a π - π^* átmenetekre utal, a 436 nm-nél fellépő sáv pedig a ligandum-vas átmenetre. A komplex inert dioxigénnel szemben, még oldatban is, de katalizálja benzil-alkohol és hidrogén-peroxid reakcióját. Az oxidációban 30 %-os konverziót értünk el 30 perc alatt.

$\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ és indH reakciójával acetonitrilben trietil-amin hozzáadása nélkül új vas(II) komplexet, a $[\text{Fe}(\text{II})(\text{indH})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_2$ (7) komplexet szintetizáltuk. A komplex acetonitriles oldatából dietil-éter lassú diffúziójával sikerült egykristályt nyerni, melynek röntgendiffrakciós vizsgálata alapján megállapítottuk, hogy a vas(II) ion enyhén torzult oktaéderez geometriájú. Az alapsíkot a ligandum 3 nitrogén atomja és az oldószer acetonitril nitrogénje foglalja el, az axiális helyzetben a két víz molekula oxigénjei helyezkednek el. A Fe-N távolságok hasonlóak a $\text{Fe}(\text{ind})_2$ komplexnél talált értékekkel és nagy spínszámú vas(II) ionra utalnak. Az amid a víz és a perklorát között H-kötések alakultak ki.



Az infravörös spektrum semleges indH ligandum jelenlétét mutatja. A Mössbauer mérések alapján 5-ös koordinációjú vas(II) komplexre következtethetünk. Hasonló módszerrel állítottuk elő 4-MeindH reakciójával a $[\text{Fe}(\text{II})(4\text{-MeindH})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**8**) komplexet.

Megvizsgáltuk alkoholok katalitikus oxidációját különböző oxidálószerekkel az előállított komplexek jelenlétében és jó eredményeket kaptunk. A két vizsgált komplex közül az első bizonyult aktívabbnak. Kompetitív kísérleteket végeztünk $[\text{Fe}(\text{II})(\text{indH})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_2$ esetében *para*-szubsztituált benzil-alkoholok és hidrogén peroxid reakciójával annak megállapítására, hogy elektronikus tényezők befolyásolják-e a reakciót. A vizsgált származékok: 4-metil-, 4-metoxi-, 4-klór- és 4-nitro-benzil-alkohol. Megállapítottuk, hogy a Hammett egyenlet lineáris, a ρ értéke -1,30. Ez azt jelenti, hogy alkoholok reakciója hidrogén-peroxiddal $\text{Fe}(\text{II})(\text{indH})(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{ClO}_4)_2$ jelenlétében poláris átmeneti állapotokon keresztül játszódik le, elektron donor szubsztituensek növelik a reakció sebességét.

A reakció mechanizmusának tisztázására megvizsgáltuk a komplex és hidrogén-peroxid reakcióját acetonitrilben. UV spektroszkópia segítségével sikerült kimutatni egy átmeneti terméket. A 677 nm-nél jelentkező, rövid élettartamú sáv feltehetően egy vas-peroxid komplex sávja.

FeCl_2 és fenil-nitrometán reakciójával metanolban sikerült előállítani egy új vas-nitronát komplexet. A komplex Mössbauer spektruma majdnem ideális oktaéderes szerkezetet mutat. Az elemanalízis és infravörös spektroszkópia eredményei alapján feltehetően egy metoxi-hidas vas(III) komplexet kaptunk. A feltételezett szerkezet: $[\text{Fe}(\text{PhNMe})_2(\text{OMe})]_2$ (**9**). A pontos szerkezet meghatározásához röntgendiffrakciós vizsgálatok szükségesek, amelyhez az egykristály előállítása folyamatban van.