

Kapdos Ádám:

Rézkatalizált elektrokémiai borilezés

Tudományos Diákköri Dolgozat

Témavezető:
Dr. Novák Zoltán
egyetemi tanár

ELTE Szerves Kémiai Tanszék



ELTE

EÖTVÖS LORÁND
TUDOMÁNYEGYETEM

A kulturális és Innovációs Minisztérium EKÖP-24-2-I-ELTE-459 kódszámú egyetemi kiválósági ösztöndíj programjának a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alapból finanszírozott szakmai támogatásával készült.

A dolgozat lezárásának dátuma: 2025. január 8.



Kapdos Ádám
Eötvös Loránd Tudományegyetem Szerves Kémiai Tanszék
H-1117 Budapest, Pázmány Péter sétány 1/A
E-mail: kapdosi@gmail.com

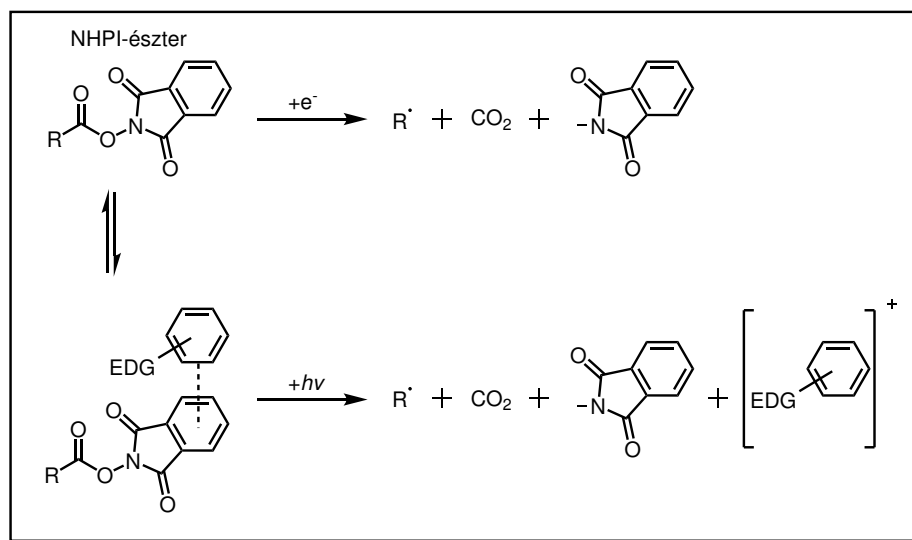
© 2024 Kapdos Ádám
Minden jog fenntartva!

Tartalomjegyzék

1	Bevezetés	4
2	Irodalmazás	6
2.1	Bór-bór kötést tartalmazó reagensek reaktivitása	6
2.2	Borilezéses reakciók	11
2.2.1	Egyszerű kémiai reakciók	11
2.2.2	Fotokémiai reakciók	13
2.2.3	Elektrokémiai reakciók	15
2.3	A borilezéses reakciókban előforduló rézvegyületek szerkezetei és tulajdonságai . . .	18
2.3.1	Réz(I)-alkoxidok	18
2.3.2	Réz-boril komplexek	18
3	Célkitűzés	19
4	Az elektrokémiai dekarboxilatív borilezéses reakció kifejlesztése	20
4.1	A kutatás során alkalmazott kísérleti eszközök és módszerek	20
4.2	Primer NHPI észterek reakcióinak vizsgálata	24
4.2.1	A kutatás kiindulópontja	24
4.2.2	Kvalitatív kísérletek rézvegyületekkel: az adagolás sorrendjének meghatározása	25
4.2.3	A reakció optimalizálása primer szubsztrátokra	28
4.3	Szekunder NHPI észterek reakcióinak vizsgálata	31
4.3.1	A katalizátor továbbfejlesztése	31
4.3.2	A katalizátor redukciójának kinetikája	38
4.3.3	A katalitikus ciklusban résztvevő rézspeciesszek azonosítása	42
4.3.4	A katalizátor szintézise során lejátszódó folyamatok vizsgálata	45
4.3.5	Rézkiválással kapcsolatos megfigyelések	52
4.3.6	A klórfoszfinok és a szubsztrátok hatása a reakcióra	53
4.3.7	Az oldószer hatásának vizsgálata	56
4.4	A reakciómechanizmus vizsgálata	60
4.4.1	A reakció alapját képező köztitermékek és elemi reakciók azonosítása	60
4.4.2	A diborán aktiválása	63
4.4.3	Spektroszkópiai kísérletek	65
4.4.4	Egy meglepő felfedezés: energia szelektív SEIRA CuO nanorészecskéken . . .	70
5	Összefoglalás	72
5.1	Köszönetnyilvánítás	73
6	Irodalom	74

1 Bevezetés

A funkciós csoportok közül a karbonsavak átalakítására a közelmúltig az irodalomban meglehetősen kevés módszert írtak le. Az elmúlt évtizedben azonban a dekarboxilezéssel járó átalakítások népszerű és sűrűn hivatkozott témává váltak. A reakciókban legtöbbször az általános körülmények között stabil karbonsavakat aktív észterek szintézisének keresztül viszik reakciókba. A napjainkban leggyakrabban használt és legmegbízhatóbb aktív észterek az N-hidroxiftálimid, vagy röviden NHPI észterei [1]. Az NHPI észterek kémiai szerkezete az 1.1. ábrán látható. Az NHPI észtereket egyelektronos redukción keresztül lehet reakcióba vinni. Ekkor az 1.1. ábrán látható reakcióknak megfelelően az észter ftálimidre, szén-dioxidra és alkil-gyökre bomlik el. Az így keletkező alkilgyökből változatos funkciós csoportokat és vegyületeket alakítanak ki. Az alkil-gyökök előállításának ez azért jó módszere, mert a halogének redukciójával ellentétben itt kevésbé érzékeny körülmények is alkalmazhatók. Emiatt mellékreakciókban nem keletkeznek alkánokká alakuló karbanionok, valamint a funkciós csoport tolerancia is jellemzően nagyobb.



1.1. ábra. Az ábrán a bal felső molekula az N-hidrox-ftálimid (NHPI) észterek szerkezetét ábrázolja. A két redox-reakció az NHPI észterek általános reaktivitását szemlélteti. Az R csoport lehet alkil, alkenil, vagy aril csoport is. Az alsó egyenletben a kiindulási anyag egy elektron donor-akceptor komplex, vagy röviden EDA-komplex.

Az NHPI észterek aktiválása történhet elektrokémiai, fotokémiai, vagy áramot és fényt nem igénylő, a dolgozatban *egyszerű kémiai reakciónak* hívott reakcióban. Az elektrokémiai reakciókban az NHPI észter redukciója a katódon egy elektron átadással történik. A fotokémiai reakciókban az elektronátadás fényelnyelés hatására valósul meg. Az egyszerű kémiai reakciónál pedig az NHPI észtereket egy a reakcióhoz kvantitatív mennyiségben hozzáadott reaktáns, pl. cink redukálja [2].

A dekarboxilezéssel járó átalakítások egyik legfontosabb napjainkban kutatott típusát a bori-lezéses reakciók teszik ki. A bórsavszármazékok felhasználhatók kapcsolási reakciók, például a Suzuki-kapcsolás prekursoraként [3], valamint változatos funkcióscsoportokat tartalmazó vegyületekké alakíthatók [4]. Épp emiatt nem meglepő, hogy az elmúlt évtizedben a témában számtalan cikk

jelent meg [5] [6] [7]. A téma felkapott mivolta ellenére még mindig sok megoldatlan probléma van, amelyekre a dolgozatban bemutatott kutatásomban kerestem a választ az NHPI észterek dekarboxilatív borilezéses reakcióinak vizsgálatán keresztül.

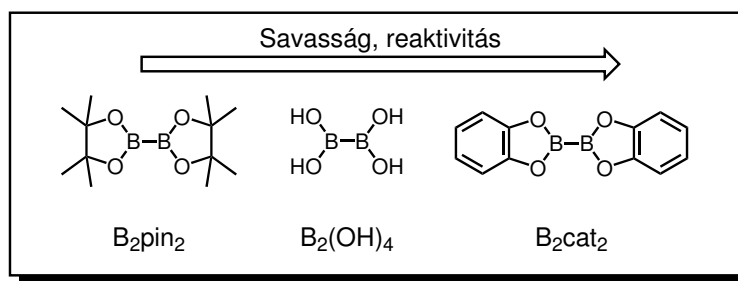
A szerves bórsavszármazékok szintézise során rendszerint a pinakolát észterek előállítása a cél, mert a többi származékhoz képest a pinakolátok oxigén és víz jelenlétében is könnyebben kezelhetők, jobban tárolhatók [8]. Ezért ha a szintézisek során az alkilbórsav-katekolátot, vagy szabad bórsavszármazékot lehet csak előállítani, akkor a terméket egy külön lépésben át kell alakítani pinakoláttá. Ezt rendszerint trietilamin és pinakol hozzáadásával valósítják meg egy egy, vagy akár több órás reakcióban [9]. A szerves bórsavszintézisek területén ezért elsősorban olyan reakciók kifejlesztése a cél, amelyekkel közvetlenül előállíthatók alkil- és arilbórsav-pinakolátok.

A dolgozat első felében egy irodalmi összefoglaló keretein belül bemutatom a reagensek általános reaktivitását és az irodalomban leírt a témához kapcsolódó reakciókat. Ezt követően a kutatási célok rövid bemutatása után ismertetem a saját kutatásomat. A kutatás témája egy rézkatalizált elektrokémiai borilezéses reakció kifejlesztése és vizsgálata volt. A dolgozatban a szintézis fejlesztését a köztitermékek meghatározásával és a mechanizmusvizsgálattal együtt ismertettem.

2 Irodalmazás

2.1. Bór-bór kötést tartalmazó reagensek reaktivitása

A dekarboxilatív borilezéshez jellemzően három különböző diborán reagenst szoktak alkalmazni: a biszkatekoláto-diboránt (B_2cat_2), a hipobórsavat ($B_2(OH)_4$) és a biszpinakoláto-diboránt (B_2pin_2). A vegyületek szerkezete a 2.1. ábrán látható. A diboránok reaktivitását bór-bór kötés hasadásával járó reakciókban a bórhoz kapcsolódó funkciók csoportok határozzák meg. A B–B kötés a B_2pin_2 -ben a legerősebb és a B_2cat_2 -ben a leggyengébb [10]. A savasságban hasonló a tendencia [11]. Az irodalomban leírt szintézisekben ennek megfelelően a legkönnyebben a katekolil-boránokat tudják előállítani, legnehezebben pedig a pinakolil-boránokat. A B_2cat_2 ráadásul különleges fotokémiai és elektrokémiai reakciókba is vihető, mivel az aromás csoportnak köszönhetően NHPI észterekkel fénnel könnyen gerjeszthető EDA-komplexeit képez (lásd az 1.1. ábra második egyenletét), valamint katódon is könnyen redukálható.



2.1. ábra. Az ábrán három gyakori diborán reagens szerkezete látható.

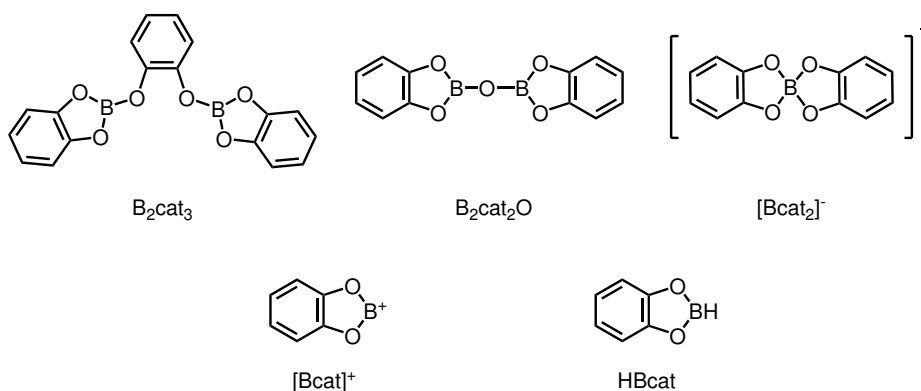
A diboránok gyenge Lewis-savak, így anionos bázisokkal borát sókat képeznek [12]. Az így kapott sók reaktivitása a szabad borátokénál nagyobb, emiatt borilezéses reakciókban gyakran használnak fémorganikus reagenseket [13] és alkoxidokat [14] aktiváló szernek. A bázisos adalékok mellett az oldószerválasztás is jelentősen befolyásolja a reaktivitást. Az amidok és karbamidok solvatációval is képesek jelentősen növelni a vegyületek reaktivitását. Az irodalomban fellelhető kísérletek alapján az is kiderül, hogy az elektrópádonor oldószerekben nem csak a szabad diboránok, hanem az alkoxiddal aktivált diboránok reaktivitása is nagyobb.

A boránok kémiai környezetét aktiválószerként jelenlétében sok esetben ^{11}B NMR-rel vizsgálták. A kálium-*terc*butoxid és a B_2pin_2 1:1 arányú adduktjainak DMF-ben mért spektrumain két éles jel látható 4,8 ppm-nél, illetve 37,7 ppm-nél [12]. Előbbi az sp^2 , utóbbi az sp^3 bórhoz tartozik. A szabad B_2pin_2 jelének hiánya alapján a B_2pin_2 erős bázisokkal történő asszociációja DMF-ben (dimetil-formamidban) kvantitatív. Gyengébb bázisokkal, például fenoláttal aktivált B_2pin_2 oldatának spektrumában csak egy csúcs látszik 22 ppm-nél, arra utalva, hogy a fenolát addukt disszociál.

Az oldószerek hatását sok publikációban szintén megpróbálták ^{11}B NMR spektrumokkal szemléltetni. Az NMR spektrumok viszont még a leírások szerint azonos körülmények között is cikkről cikkre változnak. A B_2cat_2 NMR spektrumán DMA-ban a legtöbb cikkben a szabad B_2cat_2 31,0 ppm-nél található jelének kiszélesedését dokumentálják. A csúcs maximuma elektrópádonor oldószerekben eltolódik, vagy egy második csúcs jelenik meg. A DMA-ban (dimetil-acetamidban), vagy DMF-ben mért spektrumokon megjelenő eltolódott, vagy új jel eltolódását dokumentálták már 24 ppm-nél [15], 26 ppm-nél [16] [9] [17] [18], 28 ppm-nél [19], 29 ppm-nél [20], valamint 30 ppm-nél

[21] is. A csúcsban minden esetben maradt egy kisebb, széles jel 31,0 ppm-nél, utalva szabad B_2cat_2 jelenlétére. Ezen kívül minden spektrumban látható egy éles jel 13,6 ppm-nél, amelyet több csoport is azonosított a $[Bcat_2]^-$ spiroborátion NMR jeleként. A spiroborát szerkezete a 2.2. ábrán látható. A 30 ppm és 25 ppm közötti csúcsot mindegyik cikkben az oldószer-diborán addukt NMR jeleként értelmezték.

Az egyik kutatásban DMF-ben felvéve a B_2cat_2 NMR spektrumát a 24 ppm-nél látszó csúcs, nagyjából 1:1 arányban jelent meg a koordinálatlan B_2cat_2 csúcsával [15]. Ennek a csúcsnak az intenzitása azonban reakciókövetés közben ahelyett, hogy csökkent volna, növekedett. Ezzel szemben a B_2cat_2 csúcsa a vártak szerint csökkent. Emiatt ez a jel nem tartozhatott diboránhoz. Hasonló mérést Baran és munkatársai is végeztek, ők DMF-et tartalmazó $CDCl_3$ -ban próbálták demonstrálni az oldószer koordinációját [20]. Az ő mérésükben a jel 23 ppm-nél megjelent ugyan, de nagyon kicsi maradt. Ehelyett a DMA-ban végzett mérésekhez hasonlóan az ő mérésükben is 29 ppm-nél jelent meg a nagyobb jel. Ebben a mérésben furcsa volt, hogy a DMF mennyiségével nem volt arányos a csúcsméret. 4,3 ekv. DMF hozzáadásakor csak a 31 ppm-nél látható jel szélesedett ki a spektrumon. 10 ekv. DMF hozzáadása után viszont meglepő módon megjelent a nagy méretű új jel. Az NMR mérést DMA-ban egy csoport elvégezte argon alatt 100°C-on is [21]. Abban a mérésben a B_2cat_2 széles jele DMA-ban az apoláris oldószerekhez hasonlóan 30 ppm-nél maradt. Érdekes módon valamennyi spiroborát ebben a mérésben is jelen volt.

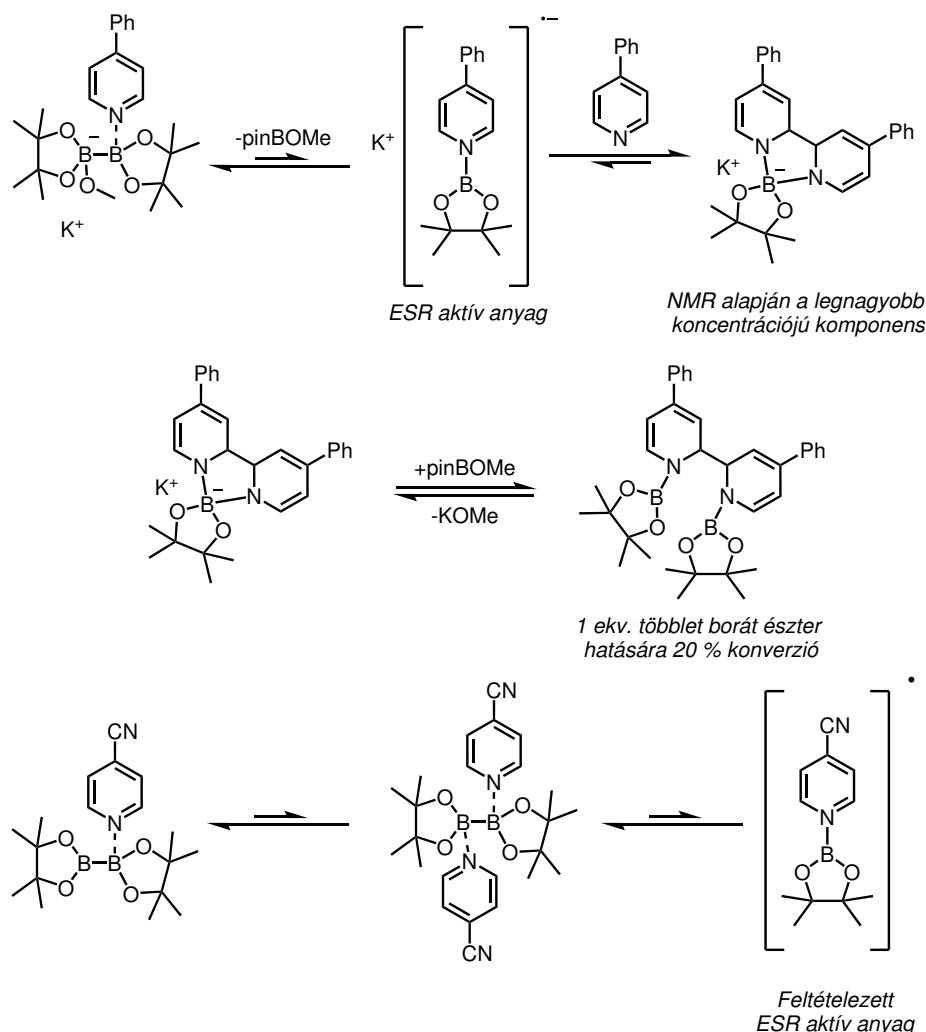


2.2. ábra. Az ábrán néhány katekolil-boril csoportot tartalmazó molekula szerkezete látható, amelyek a szövegben említésre kerülnek.

Az NMR spektrumban 23–24 ppm-nél ad jelet a B_2cat_3 [22] és a B_2cat_2O is [23]. Ezek szerkezete a 2.2. ábrán látható. Mindkét anyag bórsavszármazék és hidrolízis termék. A szabad bórsav valószínűleg hasonló eltolódással lenne mérhető. A néhány cikkben 23–24 ppm-nél mért jel tehát valószínűleg a katekolil-bórsavhoz és származékaihoz tartozik. A 25–26 ppm-nél mért jelek szintén lehetnek bórsavszármazékok, de ez korántsem biztos. A ^{11}B NMR spektrumokon 28 ppm-nél van a $[Bcat]^+$ ion [24] és a katekolborán eltolódása is [25]. Az anyagok szerkezete a 2.2. ábrán látható. Ezek az anyagok – ha nem is túl valószínű – jelen lehetnek akár a vizsgált mintákban is. A boróniumra utalhat az anionos spiroborát jelenléte. A katekolboránt akkor várnánk az oldatban, ha oxigén hiányában menne végbe valahogyan hidrolízis, hiszen az anyagmegmaradásnak teljesülnie kell. Az NMR jel 28 ppm-nél azonban alkalmanként spiroborát és a korábban azonosított katekolil-bórsav hiányában is mérhető volt. A lényeg tehát, hogy a diboránok interakcióba lépnek az elektrópádonor oldószerekkel, azt pedig nem lehet biztosan kijelenteni, hogy ez az interakció egyszerű oldószerkoordináció. Az amidok ugyanis nem elég erős Lewis-bázisok, hogy sav-bázis adduktot alakítsanak ki a diboránokkal, ezért ha valóban jelennek meg új és éles csúcsok, azok kémiai reakcióban kell keletkezzenek. Az NMR helyett IR-spektroszkópiával célszerűbb lehet az oldószerkoordinációt vizsgálni, hiszen az IR-spektroszkópia időskáláján az NMR-rel ellentétben a molekulák kémiai környezete nem változik meg. Ilyen mérések hiányában az oldószer–diborán

kölcsönhatások jellegéről a szerző nincs az irodalommal azonos mértékben meggyőződve.

Kevésbé reaktív diboránoknál hasonló érdekességek nem figyelhetők meg az NMR spektrumokban. A B_2pin_2 NMR jele mutat némi oldószerfüggést, még nem koordináló oldószerekben is eltér néhány ppm-mel az eltolódás [26]. A hipobórsav oldatainak NMR spektrumaiban előfordulnak néha további jelek, de azok rendszerint csak a bórsav [25], vagy tetrahidroxoborát [27] jelei.



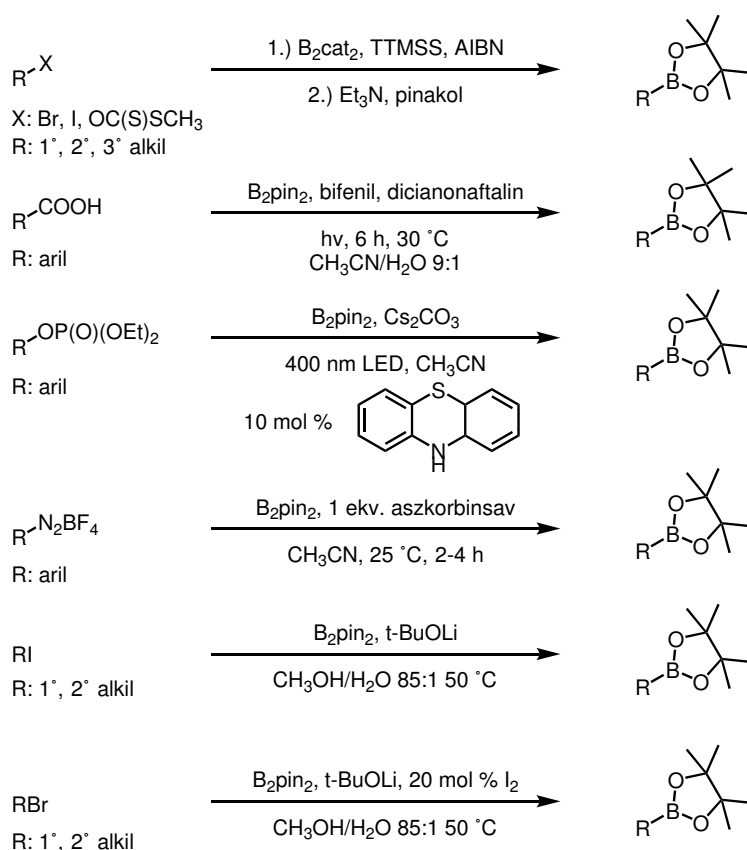
2.3. ábra. Az ábrán a 4-fenilpiridin és kálium-metoxid, valamint a 4-cianopiridin B_2pin_2 -vel végbemenő reakciói láthatók [28] [29].

A B_2pin_2 aktiválását különleges módon nem csak erős bázisokkal, hanem piridinekkel is végézik. Egy 2016-ban megjelent cikkben demonstrálták, hogy a 4-cianopiridin és a B_2pin_2 DMF-es oldata ESR aktív és perzisztens gyököt tartalmaz [28]. Egy 2018-as publikációban a 4-fenilpiridin és a kálium-metoxid által aktivált B_2pin_2 -ből keletkező specieszeket és az aktiválás mechanizmusát részletesen is megvizsgálták egy alapos kutatás keretében [29]. Az eredményeket a 2.3. ábra foglalja össze. A cianopiridin elméleti kémiai számítások alapján valószínűleg egyszerűen homolitikusan hasítja a B–B kötést, majd a keletkező boril gyököt egy semleges cianopiridin molekula adduktot képezve stabilizálja. A speciesz feltételezett szerkezetét kísérletileg nem bizonyították. A fenil-piridin önmagában erre a kísérletek alapján nem képes, viszont kálium-metoxiddal egy gyökanionos piridinszármazékokat generál. Ezt az anyagot 4-fenilpiridin kálium sójából szintézissel előállították és egy kutatás során reakciók és NMR spektrumok alapján a javasolt anyagok szerkezetét igazolták. A

közttermékeket változatos reakciókban használták fel szubsztituált piridinek előállításához és borilezéses reakciókhoz egyaránt [30].

A dekarboxilatív borilezéses reakciók változatos gyökös mechanizmusokon keresztül játszódnak le, emiatt a diboránok reaktivitásának értelmezéséhez elsősorban azok gyökös reakcióit kell ismerni. Az alkil-bórsav származékok legegyszerűbben gyökös szubsztitúcióval és rekombinációval keletkezhetnek. Mint az a később bemutatott reakciókból kiderül, a gyökös szubsztitúció sebessége a különböző diboránok között drasztikusan eltér. A gyökös szubsztitúció lejátszódására az szolgál bizonyítékkal, hogy ha az alkil-gyökök generálása egy rendszerben lejátszódik – függetlenül a gyök keletkezésének módjától – minden esetben kimutatható az alkilbórsav az elegyben.

Összegejtettem néhány olyan reakciót, amelyek alapján a diboránok reaktivitása felmérhető. A szövegben tárgyalt reakciók egyenletei a 2.4. ábrán láthatók. Szép példa a gyökbefogás reaktivitásának szemléltetésére Mo et al. kutatása [31], amelyben alkil-bromidokat és jodidokat alakítanak át alkilbórsav-észterekké. A reakcióban reagensként mindössze AIBN (azobisz-izobutironitril) iniciátort és a halogén gyökös absztrahálására szolgáló trisz-trimetilszilil-szilánt alkalmaznak. A reagenskeverék a szilán nagy térigénye miatt teljesen szelektíven reagál az alkil-halogenidekkel, a diboránokkal viszont egyáltalán nem lép reakcióba. Emiatt a halogén absztrakcióban keletkező alkil-gyökök csak a diboránokkal tudnak reagálni a termék keletkezéséhez. Más szerzők xanthát észterekkel végeztek ugyanezen reagensekkel katalizátortmentes borilezést [32].



2.4. ábra. Az ábrán a diboránok általános reaktivitását bemutató néhány reakció került összegyűjtésre.

A reakció sikerességét mindkét esetben egyedül B₂cat₂-vel demonstrálták. Az elektrokémiai úton NHPI észterekből generált alkilgyökök sem reagálnak el sem hipobórsavval, sem pedig B₂pin₂-vel [20]. A B₂pin₂ tehát nem reagál közvetlenül alkil-gyökökkel. Látszólag a B₂pin₂-ben található bór-bór kötést csak sp²szénatomon lévő gyökök tudják hatásosan támadni. Erre az irodalomban több

példát is találunk, jellemzően fotokémiai úton történő gyökgenerálással [33] [34]. Egy különösen szép demonstráció a diazónium vegyületek aszkorbinsav hatására végbemenő borilezése. Az aktiválatlan B_2pin_2 acetonitrilben szobahőmérsékleten nem reagál el a diazónium sóval. Ha viszont aszkorbinsavval redukáljuk a diazónium sőt arilgyökké, az borileződik [35].

Az irodalomban ennek ellenére látszólag sok gyökös reakciót el tudnak végezni B_2pin_2 -vel. Észre kell azonban venni, hogy ezekben az alkilgyököknek nem kell feltétlenül reagálnia közvetlenül a B_2pin_2 -vel. Tipikus példa egy alternatív mechanizmusra az oxidáló vegyületek borilezése. Ezeknél az oxidáló anyag lehet többek közt átmenetifém katalizátor, diazónium-só, vagy fotokatalizátor. Az oxidáló anyag reagálva az aktivált diborát anionokkal borilgyök keletkezéséhez vezethet [36]. A keletkező boril-gyök így már átalakulhat a várt terméket (alkil-bórpinakolátot) adva, anélkül, hogy egy alkilgyöknek el kellett volna hasítania a bór-bór kötést. A cikkekben javasolt reakciómechanizmusokban az oxidáció és a bór-bór kötés hasadása sokszor van fordított sorrendben felírva, de a B_2pin_2 és $B_2(OH)_4$ csekély reaktivitása több gyökös reakcióban [9] [20] arra utal, hogy az oxidáció az első lépés.

Az egyetlen irodalomban leírt, oxidálószer reakciójával nem magyarázható kivétel látszólag a B_2pin_2 reakciója alkil-jodidokkal vizes metanolban, levegőn [37]. A körülmények azonban észrevehetően a jodidgyökök generálására lettek optimalizálva, amelyek a protikus oldószerektől könnyedén absztrahálhatnak hidrogént. Az így keletkező hidroxid és alkoxid gyökök ezután már hasíthatják a bór-bór kötést. Ezt az elméletet erősíti meg, hogy alkil bromidok és kloridok reakcióját az elegyhez adott katalitikus jód és jodidion is segít elvégezni. Mindezt annak ellenére, hogy jelentős mértékű halogéncsere nem játszódik le például alkil-kloridok és jodidionok között vizes metanolban.

A gyökös reakciókat összefoglalva tehát a B_2cat_2 szabad alkil- és aril-gyökökkel is készségesen reagál. A B_2pin_2 -t kizárólag sp^2 szénatomon lévő gyökkel, vagy oxigényökkel reagál. Ha mégis úgy tűnne, hogy egy ilyen elemi lépés játszódik, a reakció sikerességéért valószínűleg anionos diborát ionok oxidációjával keletkező borilgyökök a felelősek. A $B_2(OH)_4$ reaktivitásáról nem áll rendelkezésre túl sok adat. Az aktiválatlan hipobórsav valószínűleg szintén reagál sp^2 szén gyökökkel és oxigén gyökökkel, míg az sp^3 szén gyökök hipobórsavval valószínűleg nem lépnek reakcióba.

Támadó gyök	B_2cat_2	$B_2(OH)_4$	B_2pin_2
sp^3 szén	✓	(X) ¹	X
sp^2 szén	✓	✓	✓

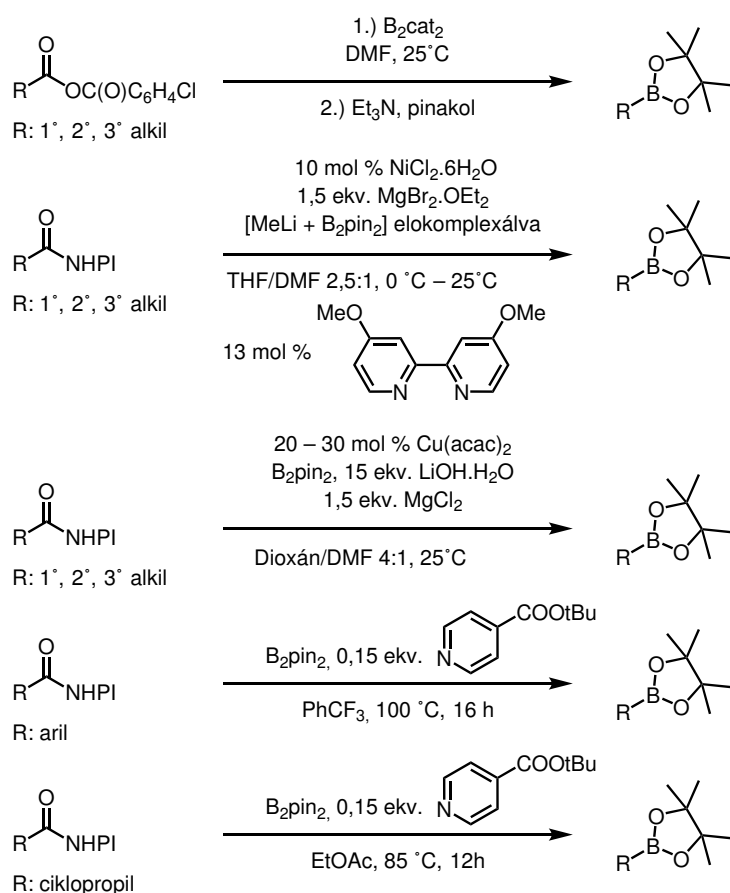
2.1. táblázat. A táblázat a diborán reagensek reaktivitását foglalja össze a reakciókban gyakori gyökökkel szemben. ✓: reakcióba léphetnek; X: nem léphetnek reakcióba. ¹ Nincs olyan ismert reakció, amiben ez az elemi lépés egyértelműen játszódott volna, ettől függetlenül nem kizárt.

2.2. Borilezéses reakciók

2.2.1. Egyszerű kémiai reakciók

Az egyszerű kémiai reakciókkal történő borilezésre is B_2cat_2 -vel találjuk a leghatékonyabb reakciókat, de ígéretes kísérletek akadnak B_2pin_2 -vel végzett borilezésre is. Az alfejezetben tárgyalt reakciók a 2.5. ábrán láthatók. Metaklór-perbenzoesav (mCPBA) vegyes anhidridjeit B_2cat_2 -vel keverve szobahőmérsékleten 20 perc alatt kapjuk a megfelelő alkil-katekolborátot [38]. A reakció minden jel szerint a B_2cat_2 és az mCPBA-anhidrid között kialakuló EDA-komplexen keresztül játszódik le. Egy EDA-komplex szerkezetét az 1.1. ábra alsó egyenletének kiindulási vegyülete illusztrálja.

Az NHPI észterek átalakítására egy nikkel katalizált reakciót publikáltak Baran és munkatársai [13]. A reakcióban nikkel-kloridot alkalmaztak a 2.5. ábrán látható dimetoxi-bipiridinnel együtt katalizátorként. A reakcióban a B_2pin_2 -t metil-lítiummal aktiválták. A mechanizmust a szerzők nem vizsgálták, de valószínűleg nikkel-boril komplexek keletkezésén keresztül játszódik le a reakció. A sikeres reakcióhoz szükség volt a reakcióelegyhez adott magnézium-bromidra is, aminek a szerepe kérdéses.



2.5. ábra. Az ábrán a karbonsavak fénybesugárzást és elektrolízist nem igénylő dekarboxilezéses reakciói láthatók.

A csoportban később kifejlesztettek egy másik módszert is, amelyben réz katalízissel végezték a borilezést [39]. A reakcióban a B_2pin_2 -t lítium-hidroxiddal és lítium-*terc*butoxiddal aktiválták. A katalizátor réz(II)-acetilacetónát volt hozzáadott ligandum nélkül. Érdekes módon a sikeres reakcióhoz ebben az esetben is kellett valamennyi magnézium-klorid. Kinetikai mérések szerint a reakció sebessége függött a lítium-hidroxid, a katalizátor és a borán koncentrációjától. A reakcióhoz 25–30

mol % rézre volt szükség, mivel a hozam a réz és az NHPI észter arányának csökkenésével meredeken csökkent. Egy további kísérletben azt is megállapították, hogy karbonsav keletkezése a fő mellékreakció, illetve ehhez a mellékreakcióhoz szükséges diborán és lítium-hidroxid is. A szerzők az aktív észter hidrolízisét javasolták fő mellékreakciónak. Ezzel szemben mivel kísérleteikben a karbonsav keletkezéséhez diboránra és bázisra egyaránt szükség volt, valószínűbb, hogy az NHPI észter nitrogén-oxigén kötésének redukatív hasítása a karbonsavat előállító reakció.

A szerzők felírtak egy kinetikai modellt is, ám a kvantitatív szempontból rossz minőségű és kis mennyiségű adatok miatt ezt nem tartottam megbízhatónak. A kvalitatív következtetések viszont ezzel szemben hihetőnek tűntek. A reakció mechanizmusát a szerzők réz(I)-boril komplexeken keresztül képzelték el. A cikkben foglaltak szerint a reakciókörülmények között az NHPI észtert a réz(I)-boril komplex redukálja. A megadott mechanizmus több szempontból is vitatható. Ellentmond neki például, hogy a kis térigényű réz(I)-boril komplexek $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ felett elbomlanak, valamint hogy az oldott réz(II)-vegyületek a diboránokat többnyire oxidálják. A nitrogén-atmoszféra helyett levegő jelenlétében végzett reakcióban a hozam mindössze 20 %-kal esett. A réz-boril komplexek a levegőt biztosan nem tolerálnák így, a katalizátor kémiai szerkezete tehát valószínűleg hibásan lett azonosítva. A leírt reakció és a saját fejlesztésű rézkatalizált elektrokémiai borilezés mechanizmusának valószínűleg több elemi lépése is azonos. Emiatt a kutatás során közvetetten ennek a reakciónak is vizsgáltam a mechanizmusát.

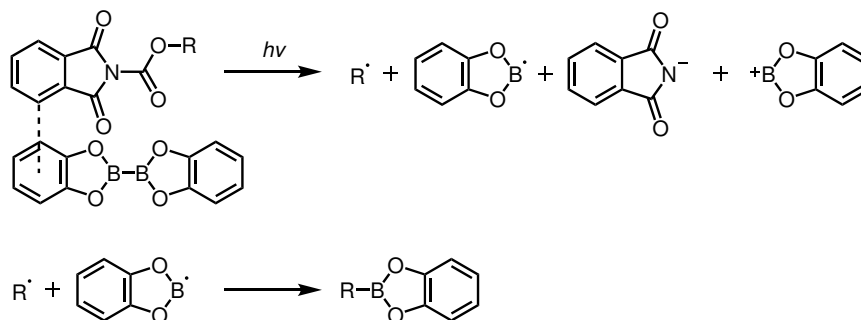
A reakcióban hidroxidokkal nagyobb hozamot értek el, mint *terc*butoxiddal. Általában a hidroxidokat az alkoxidoknál gyengébb bázisként szoktuk kezelni. Ehhez képest már DMSO-ban is közeli a két pKa: a *terc*butanol pKa-ja kb. 32 [40], a vízé pedig kb. 31-32 [41] [40]. A pKa-k növekedéséért a vízben mérthez képest az felelős, hogy az anionokat a szerves oldószerek kevésbé szolvatálják. A keletkező hidroxidion kis mérete miatt ez a hatás jobban érvényesül a víz esetében, mint az apoláris csoportot tartalmazó *terc*butanolnál. Ezért ahogyan csökken az oldószer anionszolvatáló képessége, a hidroxidok erősebb bázisok lesznek az alkoxidoknál, miközben mindkét bázis erőssége, ezzel együtt valószínűleg az aktiváló képessége is jelentős mértékben növekszik. Hasonló a helyzet minden olyan vegyületnél, ahol deprotonálással anion keletkezik semleges molekulából. A fenolok pKa-jának változása is ehhez hasonló, így egy fenolok savasságával foglalkozó cikkből következtethetünk rá, hogy a bázisok erőssége DMF-ben jóval nagyobb, mint DMSO-ban [42]. Mivel ez a hatás hidroxidionoknál erősebb, mint a *terc*butoxidnál, DMF-ben már jó eséllyel erősebb bázisok a hidroxidok, mint az alkoxidok. Valószínűleg emiatt működött tehát jobban a borilezés hidroxiddal, mint *terc*butoxiddal.

A részletesen bemutatott kutatásokon kívül két másik cikkben írják le NHPI észterek közvetlen bórpinakolát észterekké történő alakítását egyszerű kémiai reakciókban. Mindkét cikkben piridinszármazékokat alkalmaztak katalizátorként. A limitált szubsztrátkör miatt ezeket a reakciókat részletesen nem elemeztem. Az egyik reakcióban kizárólag ciklopropánokat [43], a másik reakcióban pedig kizárólag aromás vegyületeket borileztek [44].

2.2.2. Fotokémiai reakciók

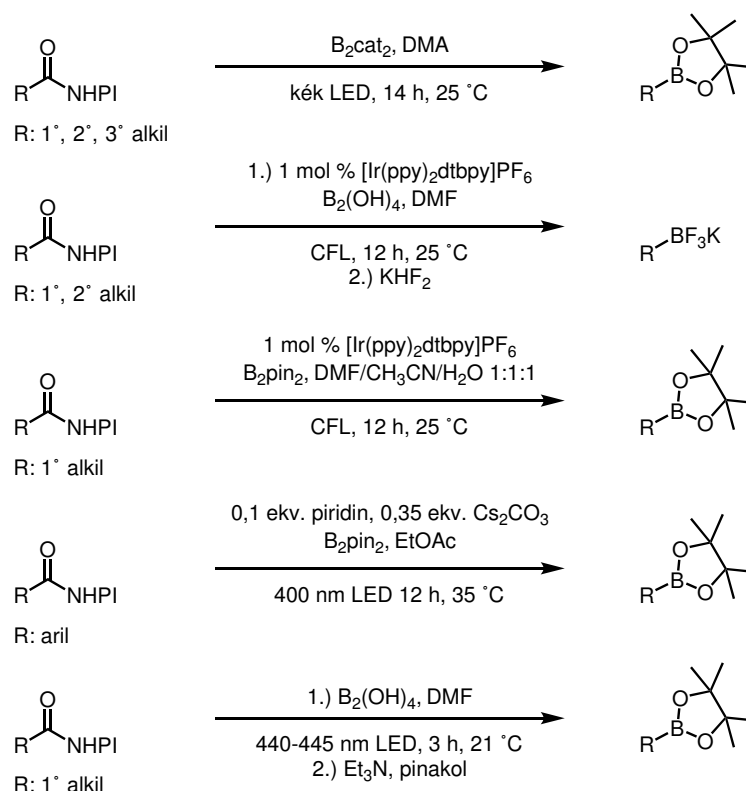
Az NHPI észterek fotokémiai dekarboxilezéses reakciói a 2.7. ábrán láthatók. NHPI észterek fotokémiai dekarboxilatív borilezését elsőként 2017-ben Aggarwal és munkatársai publikálták [9]. A cikkben megmutatták, hogy az NHPI észterek B_2cat_2 -vel fotokatalizátor nélkül, kék leddele bevilágítva sikeresen elreagáltathatók. A reakció érdekessége, hogy sem az NHPI észter, sem pedig a B_2cat_2 nem nyel el a besugárzás hullámhossz tartományán. A reaktivitásra magyarázatot keresendő, a kutatás során UV-látható abszorpciós spektrumokat rögzítettek B_2cat_2 -t és az NHPI észtert tartalmazó oldatban. Azt tapasztalták, hogy a két vegyületet tartalmazó oldatban egy új elnyelési sáv jelent meg, amely nem jellemző egyetlen önálló anyag oldatára sem. Ezek alapján a szerzők a cikkben egy sav-bázis addukt keletkezésére következtettek.

A szerző később megjelent szakdolgozatában azonban a sav-bázis addukt keletkezését kizárták és inkább EDA-komplex kialakulásával magyarázták a fényelnyelést [18]. Egy EDA-komplex általános szerkezete látható az 1.1. ábra alsó egyenletének és a 2.6. ábra egyenletének kiindulási anyagaként. A reakció mechanizmusát ennek megfelelően valószínűleg a 2.6. ábra alapján képzelhetjük el. Az EDA-komplexe gerjesztése során a donor – ez esetben a B_2cat_2 – átad egy elektront az akceptor molekulának, vagyis az NHPI észternek [45]. A komplex újrarendeződését követően az NHPI észter anionja szétesik szén-dioxidra, szabad gyökre és ftálimid anionra. A ftálimid anion a $B_2cat_2^+$ ionnal elreagál, ezáltal felszabadul egy katekol gyök. A boril gyök ezt követően rekombinálódhat az alkilgyökkel. A termék kialakulása ettől eltérő mechanizmusok szerint is lejátszódhat, mivel az alkilgyök reagálhat a B_2cat_2 -vel is. A lényeges lépés az EDA-komplex megjelenése és gerjesztődése.



2.6. ábra. Az ábrán az NHPI észterek EDA-komplexeinek fénnel történő besugárzás hatására lejátszódó borilezéses reakciójának mechanizmusa látható aromás diboránszármazékok jelenlétében.

Az irodalomban NHPI észterek fotokémiai dekarboxilatív borilezésére három másik módszert írtak le. Li és kollégái hipobórsavval borileztek primer és szekunder vegyületeket [46]. Ehhez 1 mol % irídium(III)-komplext használtak fotokatalizátorként. A reakciót primer vegyületekkel B_2pin_2 felhasználásával is el tudták végezni. A reakcióban a szerzők szerint fény hatására az NHPI észter az katalizátort irídium(IV)-gyé oxidálja, és így keletkezik a reakcióban az alkil-gyök. Az biztos, hogy egy irídium vegyület a reakcióban fény hatására elektront ad le, ám nem biztos, hogy az irídium oxidációs száma 3 és 4 között változik. Az aromás C-H borilezés irodalmában találunk példát jónéhány változatos oxidációs állapotú irídiumot tartalmazó irídium-boril komplexre [47], amelyek hasonló körülmények között jönnek létre. A dekarboxilatív borilezést bemutató cikk szerzői által felírt mechanizmusban az alkil gyökök elemi lépésben reagálnak a B_2pin_2 -vel. A diboránok általános reaktivitásának elemzése alapján korábban kiderült, hogy ez nem lehetséges. A feltüntetett mechanizmus ellen szól az is, hogy sp^2 szubsztrátokkal mindössze 10 % volt a hozam, annak ellenére, hogy azok a vegyületek a B_2pin_2 bór-bór kötését sokkal könnyebben támadják az alifás vegyületeknél. A szén-bór kötésnek így vagy rekombinációval, vagy egy irídium-bór kötés hasadásával kell kialakulnia. A cikkben leírt információk alapján a rekombinációs és az átmenetifém katalizált reakciót között nem lehet egyértelműen dönteni, de a dolgozat szerzője az utóbbit valószínűsíti.



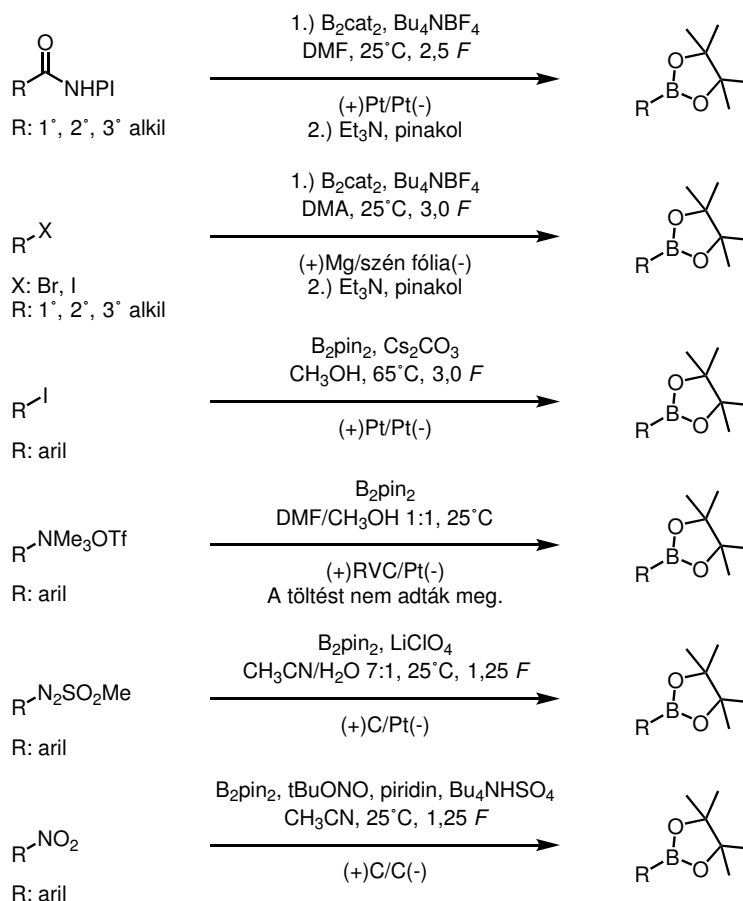
2.7. ábra. Az ábrán az NHPI észterek fotokémiai borilezéses reakciói és néhány a mechanizmus tárgyalása során idézett reakció egyenlete látható.

A cikk megjelenése után kutatócsoportunkban Nagy és munkatársai munkája nyomán sikerült bizonyítani, hogy hipobórsavval primer és szekunder NHPI észterek irídium katalizátor nélkül is borilezhetők [48]. A reakcióelegyhez adott fotokatalizátor hiányában kérdéses, hogy mi nyel el fényt a reakcióban. A cikkben elméleti kémiai számítások alapján az NHPI észter egy boril gyökkel képzett adduktját javasolták fényelnyelő speciesznek. Ennek igazolásához érdemes lehet további kísérleti vizsgálatokat végezni.

Glorius et al. a B_2pin_2 és piridin között lejátszódó reakciókat kihasználva – lásd a 2.3. ábrán – aromás savak borilezését dolgozta ki [49]. A reakciókat etil-acetátban végezték 35 °C-on, 400 nm-en történő besugárzással. A szerzők szerint a reakció során feltehetően a B_2pin_2 származék és az NHPI észter között játszódik le fény hatására redox reakció. A keletkező aril-gyök pedig a kationos B_2pin_2 -piridínium addukttal, vagy esetleg szabad boril-gyökkel reagálva adja a terméket.

2.2.3. Elektrokémiai reakciók

Az NHPI észtereket elektrokémiai úton eddig mindössze két reakcióban alakították át bórvegyületekké, mindkét reakcióban B_2cat_2 -t alkalmazva. Baran és munkatársai [20] grafit elektródokon végezték el az NHPI észterek redukcióját. A reakció mechanizmusa alapvetően kétféle lehet: a katódon redukálódik a B_2cat_2 , majd a redukció terméke reagál az NHPI észterrel. A másik opció, hogy az NHPI észter vesz fel elektront, alkil-gyök keletkezik, majd ez egy elemi lépésben felhasítja a bór-bór kötést. A két mechanizmus a 2.9. ábrán látható.

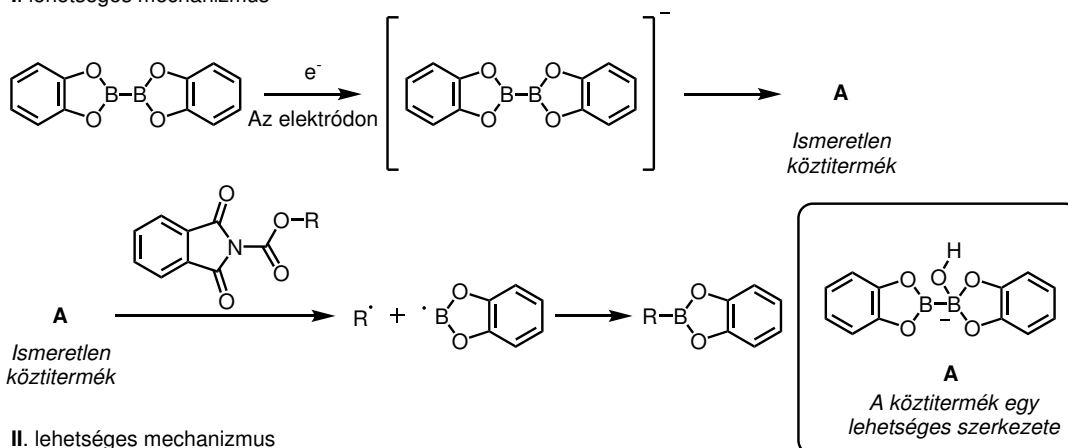


2.8. ábra. Az ábrán az NHPI észterek elektrokémiai borilezéses reakciói és néhány a mechanizmus tárgyalása során idézett reakció egyenlete látható.

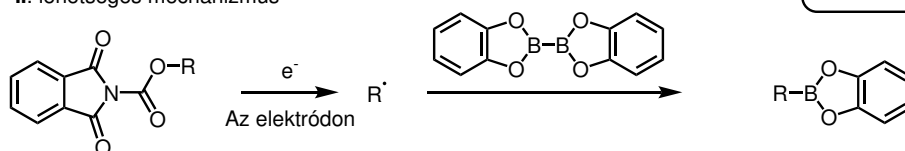
A Baran és munkatársai által publikált cikkben felírt mechanizmusban az NHPI észter és a B_2cat_2 EDA-komplexét írták fel, mint a katódon redukálódó speciesz (lásd a 2.9. ábra alsó egyenleteit). Ez azonban a cikkben szereplő ciklikus voltammogramoknak (CV-knek) ellent mond, ugyanis egy CV-n nem a csúsmagasságok határozzák meg a katalitikus aktivitást, vagy a kémiai minőséget. Az NHPI észter oldatában, valamint az NHPI észter és a B_2cat_2 oldatában mért CV-n a redukciós csúcs elején látható, anyagtranszporttól független áram ugyanott fut fel. Ez alapján a díborán nincs hatással az NHPI észter redukciójának kinetikájára. A redukciós csúcs viszont jóval nagyobb volt ugyanolyan NHPI észter koncentráció mellett, ezzel arra utalva, hogy az elektródon keletkező gyök gyors reakcióban egy újabb redukálható specieszt hoz létre még az előtt, hogy eldiffundálna az elektródtól. Így a CV bizonyítékot jelent az alkil-gyök és a B_2cat_2 közötti elemi reakcióra is. Ezt tovább alátámasztja, hogy a B_2cat_2 redukciós csúcsa – ami nagyobb túlfeszültségen jelenik meg NHPI észter hiányában – eltűnik a görbéről, ezzel utalva rá, hogy az elektródhoz közeli oldatrétegben a B_2cat_2 elfogyott. A

katekolilboril-gyökből gyors kémiai reakcióban keletkező, redukálható anyag szerkezete kérdéses. A reakcióban 2 F moláris töltés szükséges a teljes konverzióhoz, a csúcs mérete a tiszta NHPI észter redukciós csúcsához viszonyítva szintén kb. két elektronos redukcióra utal. Ez alapján a mellékterméknek egy bórsavszármazéknak és redukált DMF-nek, vagy hidrogénnel kell lennie.

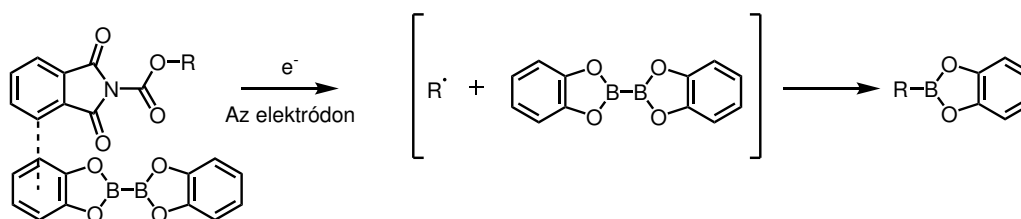
I. lehetséges mechanizmus



II. lehetséges mechanizmus



A Baran és munkatársai által javasolt mechanizmus:



2.9. ábra. Az ábrán az NHPI észterek B_2cat_2 jelenlétében történő elektrokémiai borilezésének lehetséges mechanizmusai láthatók.

A másik, az előbbivel szinte egy időben publikált kutatásban Hua-Jian et al. ugyanezt a reakciót mutatták be, ám grafit helyett ők platina elektródokat használtak [50]. A fém platina a borilezést 28 % hozammal még elektrolízis nélkül is végrehajtotta. Ez arra utal, hogy a platinán a B_2cat_2 disszociációja magától is lejátszódik. Az elektrolízises kísérletekben a megadott körülmények alatt grafitral rosszabb hozamot értek el, mint platinán. Így az adszorpciónak valószínűleg fontos szerepe van a reakcióban. A platinán mind az alkil-gyökök, mind pedig a boránok adszorbeálhatnak. A kísérletben az optimálisnál nagyobb és kisebb árammal is sokkal rosszabb hozamot értek el, ez az anyagtranszport fontos szerepére utal. A Baran csoport által publikált reakcióban grafit esetén a beállított áramnak például nem volt ekkora hatása [20]. A platinán végzett reakcióban diborán felesleget alkalmaztak. Ez alapján valószínűleg a kísérletek során olyan áramot célszerű beállítani, hogy az elektród közeléből a két reaktáns közül az aktív észter fogyjon el, a diborán pedig viszonylag nagy koncentrációban maradjon. Az így kialakult jelentős lokális koncentrációfelesleg tolja el a reakciót a kedvező termék felé.

A kísérlet közben platinára adszorbeált B_2cat_2 kémiai jellegére egy szintén 2021-ben megjelent alkil-bromidok elektrokémiai borilezését tárgyaló cikkből következtethetünk [19]. A cikkben bemu-

tatnak CV kísérleteket, amelyeket a szerzők tudomása szerint a Baran csoport méréseihez hasonlóan üvegszén munkaelektroddal végeztek. A bemutatott CV-ken a B_2cat_2 viszont két redukciós csúcsot ad, szemben a másik cikkben bemutatott CV-vel, amelyen egy csúcs látszik. A pásztázási irány megfordulása után, a kisebb feszültségen mért csúcs elhagyását követően nincs diffúziós áram. Ez alapján az első csúcs feltehetően valamilyen adszorpciós jelenséghez köthető. A mérést a szerzők platina segédelektroddal végezték, amely minden bizonnyal kontaminálta a munkaelektrodként használt üvegszén. Ugyan emiatt a kísérlet eredeti célját nem érte el, de a kontamináció szerencsés, mivel ez alapján látható, hogy a B_2cat_2 a platina felületét nagyon nagy borítottsággal képes bevonni. A B_2pin_2 CV-jén szintén látható volt nagyobb túlfeszültségen egy kis méretű adszorpciós csúcs, de az a háttér CV-n is jelen volt. Ez tehát a hidrogén adszorpciójához tartozott. Ez azt jelenti, hogy ha a B_2pin_2 adszorbeál is a platínára, az vagy elektronátadás nélkül történik, vagy hidrogén jelenlétében csak kis borítottságig megy végbe.

Platina elektrodokon a B_2pin_2 is elreagáltatható volt, de ezt csak aril-halogenidekkel demonstrálták [51]. A B_2pin_2 az előző bekezdésben leírtaknak megfelelően nem kemiszorbeál a platínára. Ebben a cikkbe sajnos valóban üvegszén munkaelektrodon mért CV-eket tette be, amelyről sok szempontból nehéz következtetni a platínán végbemenő reakciókra. Az üvegszén munkaelektrodon mért CV görbén az aril-jodid csúcsa B_2pin_2 hozzáadásának hatására ugyanakkora koncentráció mellett négyszer nagyobb lesz. Ez azt jelzi, hogy a platina a reakcióban nem feltétlenül szükséges, és valamilyen interakció a redukálódó aril-jodid és a diborán között megvalósul. A Baran-csoport mérésein [20] nem igazán látszik a B_2pin_2 redukciója, így ebben a reakcióban is úgy tűnik, az sp^2 gyökök sikeresen hasíthatják a B_2pin_2 bór-bór kötését.

Aromás vegyületek elektrokémiai borilezésére közvetlenül B_2pin_2 -vel több bevált módszer is létezik. Ezek is a 2.8. ábrán láthatók. Platina elektrodon végzett redukcióval átalakíthatók kvaterner ammónium sók [52], diazónium sók [53] és aril-hidrazinok is [54]. Nitrovegyületek nitrit és piridin jelenlétében grafit katódon is borilezhetők [55]. Ebben a reakcióban is valószínűleg diazónium-sók keletkeznek. Az elektrokémiai redukcióra itt első sorban a nitrovegyület aminná redukálásához van szükség.

2.3. A borilezéses reakciókban előforduló rézvegyületek szerkezetei és tulajdonságai

2.3.1. Réz(I)-alkoxidok

A dolgozatban rézkatalizált reakciókat mutatok be. A reakciók megértéséhez és a reakció fejlesztéséhez ismerni kellett a réz-alkoxidok és a réz-boril komplexek kémiai viselkedését, oldatbeli szerkezetét. Ezeket az irodalmi adatokat ezért összegyűjtöttem egy rövid különálló alfejezet keretein belül.

A réz(I)-*terc*butoxid éterekben jól oldódó, vízre nagyon érzékeny barna színű vegyület [56]. A vegyületben az O–Cu–O kötésszög 180° , hasonlóan a réz(I)-oxidhoz. A réz-alkoxidok trifenilfoszfínnal 1:1 illetve 1:2 arányban alkothatnak komplexeket [57], de fluoralkoxidok, fenoxidok és benzilalkohol sók három ligandumot tartalmazó komplexei is ismertek [58]. Ezek a komplexek jellemzően színtelenek, vagy halványsárga színűek [57]. A halványsárga szín szabad réz-alkoxid jelenlétére is utalhat. Ez adódhat a komplex egyensúlyi disszociációjából, vagy komplexátlatlan alkoxid szennyezőből is. A CuOiPr-ről és CuOnPr-ről is ismert, hogy PPh₃-mal 1:1 foszfin-réz arányban képeznek komplexet [57]. A [Bu₃PCuOtBu] komplexben szintén 1:1 a réz-foszfin arány [59].

A foszfin komplexekben a réz mindig tetraéderes. Háromnál kevesebb foszfin ligandum esetén alkoxid hidak jelennek meg a molekulában. Ennek megfelelően azok a komplexek, amelyekben 1:1 a fém ligandum arány négy magvúak, amelyekben pedig ez az arány 1:2 kétmagvúak. A kétmagvú alkoxid hidas szerkezetre fenoxid komplexek esetében röntgenkristallográfia szolgáltatott egyértelmű bizonyítékot [58]. A többi alkoxid analóg hasonló szerkezetére az IR abszorpciós adatokból következtethetünk, mivel a C–O vegyértéknyújtás a kétmagvú komplexekben két csúcsot ad: egy antiszimmetrikus és egy szimmetrikus [57]. Ezzel szemben a fémet és ligandumot 1:1 arányban tartalmazó komplexek IR-spektrumára nem jellemző a két C–O elnyelés, utalva a tetraéderes szerkezetre.

2.3.2. Réz-boril komplexek

A réz-boril komplexek irodalma napjainkban még nem túl széleskörű. Ugyan NMR kísérleteknek köszönhetően már a 2000-es évek elején is dokumentálták réz-boril komplexek keletkezését [60], csak az elmúlt néhány évben jelentek meg izolált boril-komplexeket bemutató cikkek [61]. Réz-alkoxid komplexek diboránokkal reagálva hamar réz-boril komplexekké alakulnak [62], viszont azok különösen nagy térigényű ligandum hiányában -40°C fölött hamar elbomlanak [59]. Foszfin és N-heterociklusos karbén (NHC) ligandumokat tartalmazó réz-boril komplexek is ismertek. A hatagú NHC ligandumot tartalmazó komplexek az öttagú gyűrűt tartalmazó analógjaiknál stabilabban, sokszor még szobahőmérsékleten sem bomlanak el [63] [62] [64]. Dinaft hidrin ligandummal két 0,5-ös oxidációs számú rezet tartalmazó komplexeket is sikerült előállítani [65]. Ez a vegyület szobahőmérsékleten szintén stabil volt. A komplexekben a boril csoportok lehetnek híd ligandumok, vagy koordinálhatnak egy rézhez is [66]. A különböző ligandumokat tartalmazó komplexekben közös, hogy a fő bomlástermékük jellemzően fémes réz szokott lenni. A réz-boril komplexek bomlásakor kevés rézklaszter is keletkezik. Érdekes módon még a nanométeres átmérővel rendelkező klaszterek is kristályosíthatók és röntgen-kristallográfiával vizsgálhatók. Izoláltak már például [IDipp₆Cu₅₅] összetételű [67], vagy [IDipp₁₂Cu₁₇₉] összetételű rézklasztereket is. Az összegképletben IDipp egy NHC ligandumot jelöl.

A réz-boril komplexek igen reaktívak, telítetlen vegyületekkel [68], alkil-halogenidekkel [69] és még szén-dioxiddal [60] [70] is készségesen reagálnak. A szén-dioxid és a réz-boril komplex reakciójában réz-ortoborát komplexek keletkeznek, amelyek igen stabilak és a szén-dioxid redukcióban visszaalakulásuk boril-komplexszé sebességhatározó.

3 Célkitűzés

Az irodalmi összefoglalóban összegyűjtött források alapján az NHPI észterek dekarboxilatív borilezéses reakcióinak több komoly hiányossága is van. Szinte a témában megjelent összes kutatás a drága és nehezen tárolható B_2cat_2 -t alkalmazta reagensként. A B_2cat_2 -vel és a $B_2(OH)_4$ -gyel végzett reakciók után ráadásul a termékeket a tároláshoz mindenképp át kell alakítani pinakol észterré, mivel a szabad bórsavak és katekolátok levegőre és vízre érzékenyek, nehezen izolálhatók és tárolhatók. Az átészteresítés egy meglehetősen időigényes, plusz munkát és vegyszert igénylő lépés. Sokkal olcsóbb, gyorsabb és egyszerűbb lenne egy lépésben szintetizálni az alkil-bórpinakolátokat. Akkor ugyanis a szintézishez az olcsó B_2pin_2 reagenst is lehetne használni, továbbá nem lenne szükség átészteresíteni a terméket.

Az irodalomban mindössze két reakciót találunk, amelyekkel változatos szerkezetű alkil-bórpinakolátok dekarboxilezés során közvetlenül előállíthatók: Baran és munkatársai nikkel- [13], illetve rézkatalizált reakcióját [39]. A nikkel katalizált reakcióhoz sajnos metil-lítium aktiválószer szükséges, ami drága és nehezen kezelhető. A rézkatalizált reakció legfőbb limitációja, hogy a reakcióhoz rengeteg katalizátorra van szükség, a legtöbb esetben 20–30 mol % rezet alkalmaztak. A hozamok ehhez képest mindkét reakcióban hagynak kívánni valót maguk után. A nikkel katalizált reakcióban például szekunder vegyületek esetében a termelés általában 50 % körüli, sokszor még alacsonyabb. A rézkatalizált reakcióban a szintéziseket szubszttráttól függően más-más oldószerben végezték, így a reakció adaptálása egy átalakítani kívánt molekulára több próbálkozást is megkívánhat. Ennek megfelelően hiába publikáltak a szerzők a legtöbb molekulára 60 – 70 % körüli hozamot, ennek eléréséhez valószínűleg minden molekulánál egy rövid optimalizálás szükséges. A két reakciónak tehát bőven vannak olyan limitációi, amelyek szükségessé teszik egy új módszer kifejlesztését.

A kutatás során célul tűztem ki, hogy egy olyan módszert fejlesszek ki, amellyel alkil-bórpinakolát észterek karbonsavak NHPI észtereiből közvetlenül, egy lépésben előállíthatók. A szintézis kifejlesztéséhez a dolgozat célja volt egy katalizátort tervezése és kifejlesztése is, amely képes a B_2pin_2 aktiválására és az alkil-gyökök borilezésére. A kutatás célja volt emellett az átalakítás mechanizmusának feltérképezése és a mechanizmusvizsgálathoz szükséges analitikai módszerek adaptálása a reakció körülményeire. A szintézist elektrokémiai úton kívántam megvalósítani.

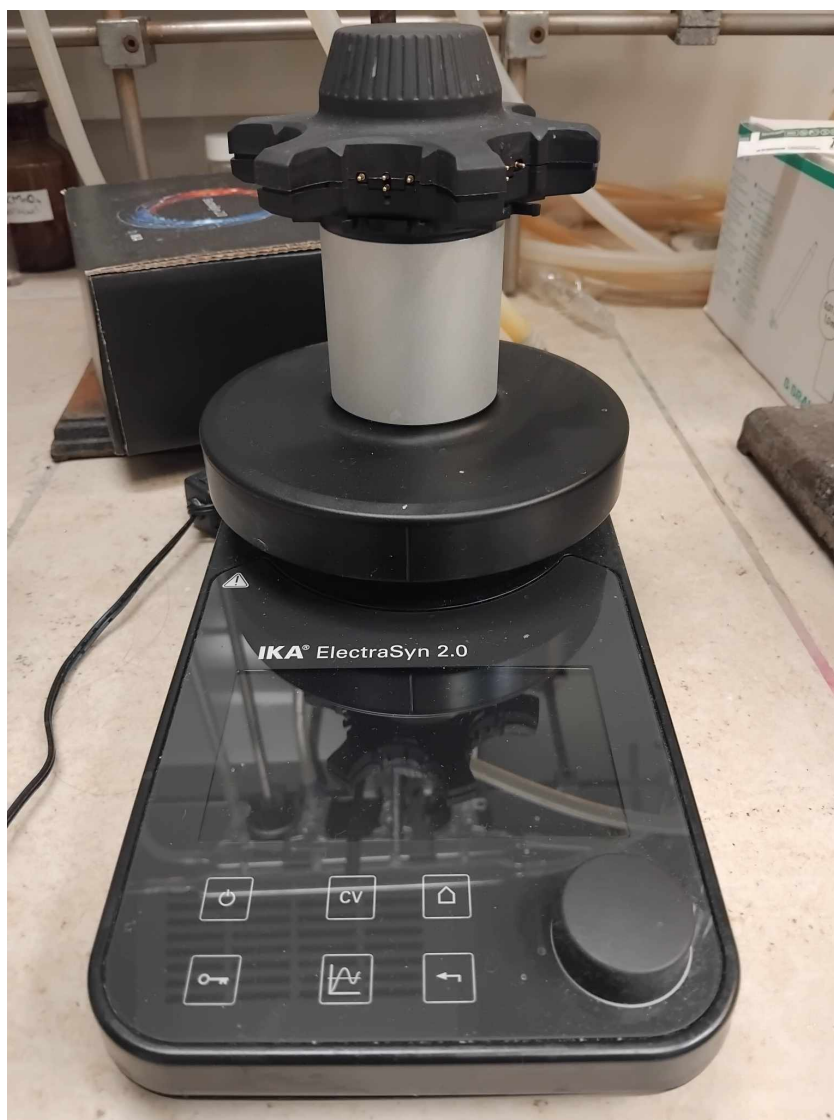
4 Az elektrokémiai dekarboxilatív borilezéses reakció kifejlesztése

4.1. A kutatás során alkalmazott kísérleti eszközök és módszerek

Az elektrokémiai szintéziseket az IKA ElectraSyn 2.0 készülékkel végeztem. A készülékhez egy hat cellához kapcsolható IKA Carousel feltétet csatlakoztattam, egyszerre három szintézist végeztem párhuzamosan. A cellák és az elektródok egy a 4.2. ábrán jobboldali képein látható foglalaton keresztül kapcsolódtak a készülékhez. A foglalat teflonból készült, két benne található acéldarab képezte az elektródok hozzávezetését. A foglalat tartalmazott egy szeptummal ellátott kupakot, de a tapasztalatok alapján a gyári összállítás levegőre érzékeny reakciók kivitelezésére teljesen alkalmatlan volt. A gyári kupakot a menetre nem lehet rászorítani, a menetben ugyanis az elforog. A csatlakozót emiatt szétszedtem, és minden alkatrészt jelentős mennyiségű teflon szalaggal tekertem be. A kupak menetéhez kapcsolódó teflon hengert szintén körbe kellett teflonozni. Ez a teflon henger elméletileg szigetelés gyanánt a csatlakozóba van ragasztva, ám ennek jelét a három megvásárolt foglalat közül egyben sem találtam. A szeptumot két reakciónként volt érdemes kicserélni.

A reakciókat 5 ml-es cellákban végeztem, ez a 4.2. ábra bal szélső képén látható. A cellák nem a jól bevált csiszolattal, hanem csavarmenettel kapcsolódtak a foglathoz. A kialakításnak köszönhetően ezért a megvásárolt készülék önmagában egyáltalán nem légmentes. Ezen jelentős mennyiségű parafilm, teflonszalag és csapzsír sem változtat. Aránylag légmentes rendszereket lehetett elérni úgy, ha az üveg menetet csapzssírral bekenjük, teflon szalaggal körbetekerjük, majd egy réteg szigetelőszalagot tekerünk az alsó csavarmenetre. A becsavarás során a foglalat a szigetelőszalagot és teflonszalagot elvágja. Ezért a cella minden összeszerelése után cserélni kell ezeket a rétegeket. A cellát nem szabad vákuum-nitrogénezt, mivel a rossz kialakítás miatt vákuum kialakulása helyett a levegő egyszerűen beszívódik a cellába. Emiatt a cellát reakciók előtt nitrogénnel kell öblíteni, és minden alkalommal ellenőrizni a rendszer szigetelését, például egy gázárammérővel. Egy alternatív lehetőség, hogy a szintézis közben végig nitrogént vezetünk a cellába, de ez meglehetősen drága megoldás.

A reakciókhoz használt elektródok a 4.2. ábra balról második képén láthatók. A reakció során beállított áram legnagyobb része az elektródok egyik oldalán megy csak keresztül. Ennek megfelelően az áramsűrűséget is úgy lehet a legpontosabban *megbecsülni*, ha az elektród oldalba merülő egyik oldalára normálva számítjuk ki. A reakciókban az adatok adagolás miatt a grafitlemezek bemerülő felülete változott. Ezért, valamint a cellageometria miatt nem áramsűrűséget, hanem áramot adtam meg a kísérleteknél. A kísérletek reprodukálásához más rendszerekben a szerző szerint érdemes ezzel számolni, hogy az effektív felület mérete 2,5 ml oldószert alkalmazó reakciókban – ahogyan az a kísérletekben jellemzően történt – nagyjából 0,55 cm². Az elektródokat a kísérletek előtt salétromsavba merítettem 20 – 30 másodpercig, majd egy durva textil felületen – hozzáadott csiszolóanyag és oldószer nélkül – lecsiszoltam. Ezt a két lépést szükség esetén többször megismételtem, majd a grafitlemezeket acetonban, levegőn 15 percig szonikáltam. Az acetont hőlégfúvóval távolítottam el a grafitról. Ha az utolsó lépés kimarad – hiába tűnnek az elektródok száraznak – a grafitral zárt légtérben hagyott alkoxid és vezetősó keveréke egy óra alatt elfolyósodik és bevörösödik a deszorbeáló aceton és annak polikondenzációja miatt.



4.1. ábra. A szintézishez használt IKA Electrasyn 2.0 készülék az IKA Carousel feltéttel.



4.2. ábra. A baloldali ábrán az 5 ml-es cella, mellette az elektródként használt grafitlemezek láthatók. A két jobboldali ábrán a cellát és az elektródot rögzítő foglalat látható.

A reakciók során végzett elektrolízishez szükséges töltést moláris töltés formájában adtam meg. Ez azt adja meg, hogy mekkora töltés szükséges egy mol anyag átalakításához. A moláris töltés F , azaz a Faraday-állandó többszörösében van megadva. $F = 96485,3 \text{ C/mol}$.

A szintézishez használt oldószerek közül a THF-et káliumról desztillálva szárítottam. A DMF gyárilag 99,8 % -os tisztaságú volt, ezt nitrogén alatt tároltam és közvetlenül használtam fel. A kísérletekben használt dioxán gyárilag szintén 99,8 % -os tisztaságú volt. Ezt további szárítás nélkül használtam fel, ám valószínűleg a víztartalma 2000 ppm-nél nagyobb volt, tekintve hogy nem szeptum alatt volt tárolva. A dolgozatban az oldószerkelegyeket a komponensek bemért térfogat arányaival jellemeztem, amelyet a perjellel elválasztott oldószerkomponensek után tüntettem fel (pl. dioxán/DMF 4:1). A kísérletekhez használt B_2pin_2 és Bu_4NBF_4 Sigma Aldrich által gyártott 99% -os tisztaságú volt. A LiOtBu szintén a Sigma Aldrich által lett gyártva. Tisztasága eredetileg 97 % volt, ám mivel több éve lett felbontva és THF-ben nem oldódott maradék nélkül, valószínűleg tartalmazott jelentős mennyiségű LiOH -t. Réz-*terc*butoxid oldatot ettől függetlenül elő lehetett vele állítani nagyon vízmentes oldószer alkalmazásával. A réz-klorid Acros Organics gyártmányú 99,99 % -os tisztaságú volt. A foszfin-kloridokat a Sigma Aldrich gyártotta 98 % tisztasággal.

A reakcióhoz a kiindulási NHPI észtereket a [39] -os forrásnak megfelelően készítettem el, majd oszlopkromatográfiával tisztítottam. Ha a kiindulási anyag így sem volt tiszta, 95 % -os etanolból újrakristályosítottam azt. Nagy apoláris láncot tartalmazó NHPI észtereket jól lehetett tisztítani úgy, hogy az etanolhoz acetont adtam, majd az aceton levegőáramban történő elpárologtatásával kristályosítottam az anyagokat.

A közeli uv-látható spektroszkópiát egy AvaSpec-ULS2048L-EVO spektrométerrel és egy Avalight-HAL halogénlámpával végeztem. A kísérleti összeállításban a spektrométer 10 mikrométeres fényréson és optikai kábeleken keresztül kapcsolódott a fényforráshoz és a mérőfejhez. A méréseket nem küvettákban végeztem, hanem a 4.3. ábrán látható, optikai kábelhez kapcsolódó mérőfejet használtam. A fény úthossza a szenzorban 1 cm volt. A készüléken beállított integrációs idő a mérések között különbözött, de nagyjából 5 – 10 ms volt. A spektrumokon látható elnyeléses csökkenés híg oldatokban kb. 3,2 eV felett, tömény oldatokban pedig 2,5 eV felett elsősorban a mérési műtermék, ennek megfelelően azokat a tartományokat nem is értékeltem ki. A műtermékek megfigyelhetők például a 4.18. ábrán.



4.3. ábra. A képen a közeli uv-látható fényelnyelés méréséhez használt szenzor látható. A fény az optikai hozzávezetésből kilépve áthalad az oldaton, a szenzor végéből visszaverődik, újból áthalad az oldaton, majd az optikai kábelben keresztül továbbításra kerül a spektrométerbe.

Az IR-spektroszkópiás méréseket egy Metler Toledo ReactIR 15 készüléken végeztem. A műszer 650 cm^{-1} és 1800 cm^{-1} között volt pontos. Nagyobb hullámszámoknál az eredmények zajosak és megbízhatatlanok voltak. A mérésekhez egy ATR mérőfejjel összekötött folyékony nitrogénnel hűtött higany-kadmium-tellúr (MCT) detektort használtam. A mintával egy gyémánt kompozit ATR mérőfej érintkezett. Egyes mintákat a mérőfejre szárítottam, másokat oldatban mértem meg. A mérés jellegét a dolgozat szövegében tüntettem fel. A spektrális felbontás 4 cm^{-1} volt.

Az NMR spektrumokat egy 400 MHz-es Bruker Ascend készüléken rögzítettem.

A kutatás során a reakcióelegyeket gázkromatográfiás elválasztással kapcsolat tömegspektrometria (GC-MS) mérésekkel vizsgáltam. A gázkromatográf Agilent 6890 N típusú volt. Az elválasztás 30 m hosszú 0,25 mm belső átmérőjű 0,25 μm HP-5MS bevonattal ellátott kolonnán történt. A vivőgáz hélium volt. A tömegspektrométer típusa Agilent 5973 volt. A készülék 70 eV-os elektron impakt

ionforrást alkalmazott.

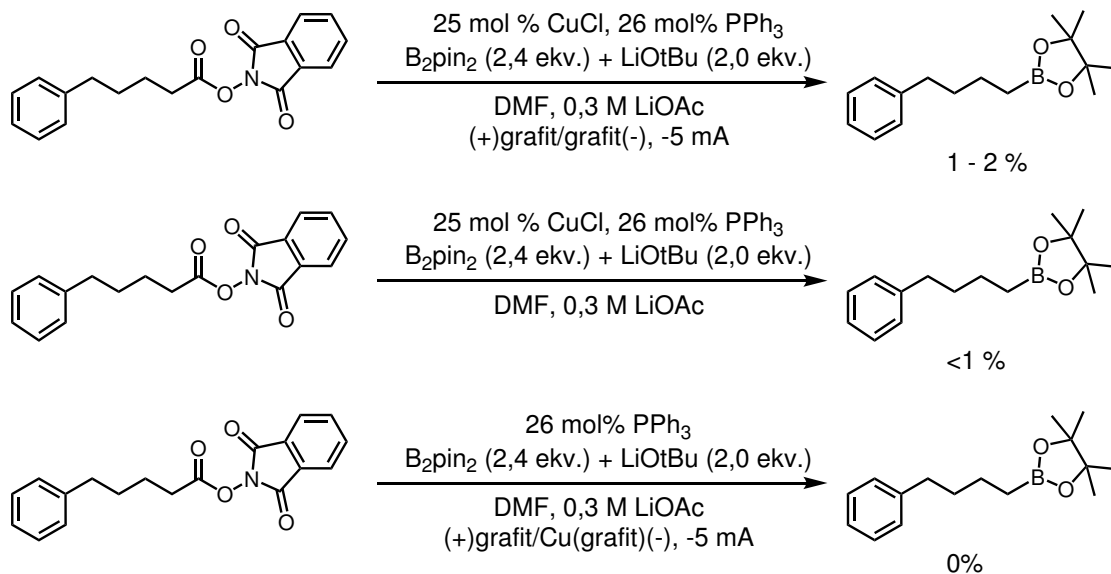
A dolgozatban bemutatott termelést a legtöbb esetben a kromatogramon mért csúcsok integráljai alapján számítottam ki. A termelés – vagy hozam – meghatározásához a szintetizálni kívánt, tiszta anyagokból ismert koncentrációjú mintát készítettem. A kromatogramon az ismert koncentrációjú minta A_{ref} csúcsintegrállal volt mérhető. A reakcióelegyek, valamint a cella és az elektródok átmosásához használt oldószer tömegét ($m_{\text{össz}}$) analitikai mérlegen megmértem. Ebből a homogén elegyből ismert (m_{minta}) tömegű mintát vettem. A mintához ismert V_{DMF} térfogatú, kb. 1,5 ml DMF-et adtam. A minta sűrűségét a tiszta DMF sűrűségével ($0,944 \text{ g cm}^{-3}$) azonosnak lehetett tekinteni. A termék elméleti anyagmennyiségéből (n_{elm}) ezek alapján a 4.1. egyenlet adta meg a termelést (η).

$$\eta = \frac{\frac{m_{\text{össz}}}{m_{\text{minta}}} \frac{c_{\text{ref}} A_{\text{minta}}}{A_{\text{ref}}} \left(\frac{m_s}{0,944 \text{ g cm}^{-3}} + V_{\text{DMF}} \right)}{n_{\text{elm}}} \quad (4.1)$$

A dolgozatban n_{elm} elméleti termelés minden esetben a reakció végén, az összes kiindulási anyag átalakulásával várt termelés. Hasonlóképpen a konverzió is az összes elreagáltatni kívánt kiindulási anyagra van számolva. Mind a termelés, mind pedig a konverzió az NHPI észtert tekinti limitáló kiindulási anyagnak.

4.2. Primer NHPI észterek reakcióinak vizsgálata

4.2.1. A kutatás kiindulópontja



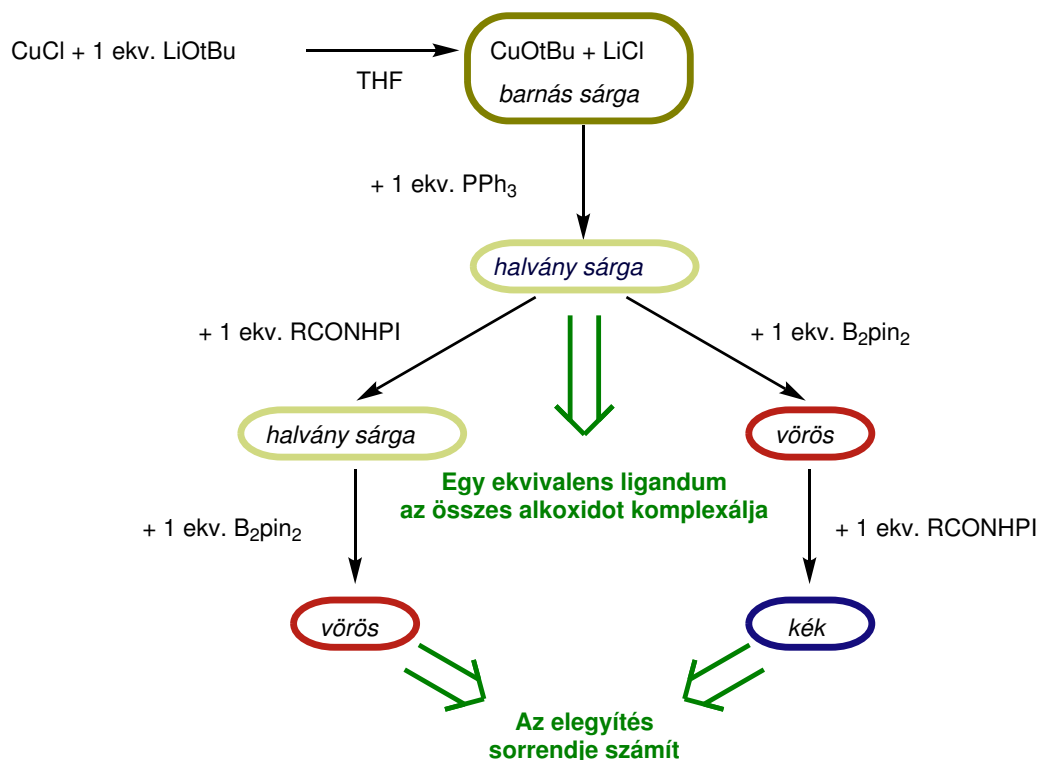
4.4. ábra. Az ábrán a kutatás során rézkatalizátorral elvégzett első három szintézis egyenlete látható.

Az ebben a fejezetben bemutatott kísérletekhez a 4.4. ábra egyenleteiben szubsztrátként szereplő 5-fenilpentánsav NHPI észterét használtam fel kiindulási anyagként. A kutatás kiindulópontjaként egy alkil-halogenidek borilezésével foglalkozó cikk körülményeit kezdtem módosítani [69]. A kutatás első reakciójához egy 5 ml-es cellába bemértem az NHPI észtert, vezetősóként lítium-acetátot, katalizátorként az észterre nézve 0,25 ekvivalens CuI-t és 0,26 ekvivalens PPh₃-at, illetve reaktánsként az észterre nézve 2,4 ekvivalens B₂pin₂-t és a diborán aktiválásához 2,0 ekvivalens LiOtBu-t. A dolgozatban bemutatott összes reakciót és mérést nitrogén alatt végeztem, kivéve ahol a levegőt tartalmazó gáztér külön említésre kerül. A reakciót kezdetben grafit katóddal és magnézium anóddal próbáltam meg elvégezni, de a magnéziumlemezre még a polarizáció ellenére is hamar kivált az összes réz. Emiatt az elektrolízist megszakítottam, kicseréltem az anódot grafitra és a réz-jodidot újra hozzáadtam az elegyhez. A reakcióelegyben az előállítani kívánt borát észter detektálható volt, de a hozam csak 1 – 2 % volt.

A reakciót megismételtem áram nélkül is, úgy még ennél is jóval kevesebb termék keletkezett. Ezt követően elvégeztem a kísérletet úgy is, hogy a katódlemezre réz-jodid és trifenil-foszfín oldatából bőséges mennyiségű rezet választottam ki, de a reakcióelegyhez nem adtam külön réz-jodidot és ligandumot. Ebben a reakcióban nem tapasztaltam termék keletkezését. A kísérletek alapján egyértelművé vált, hogy az elektrolízis és az oldott réz-komplex egyaránt fontos a reakcióban.

4.2.2. Kvalitatív kísérletek rézvegyületekkel: az adagolás sorrendjének meghatározása

A réz alkoxidjainak és foszfin komplexeinek kialakulása nem pillanatszerű. Ez alapján arra lehet számítani, hogy a reakció termelését a reaktánsok összekeverésének sorrendje jelentős mértékben befolyásolja. A sorrend hatásának vizsgálatához elsőként kémcsőkísérleteket végeztem. Ezek a kísérletek a CuCl, a PPh₃ és a LiOtBu szerepét vizsgálták. A kísérletek összegzése a 4.5. ábrán látható.



4.5. ábra. Az ábrán a THF-ben készített CuOtBu oldat színváltozása látható a reakciókban használt reaktánsok hozzáadásakor. A kísérleteket a szintézisekhez hasonlóan nitrogén alatt végeztem. Zöld színnel az irodalmi előzmények és a kísérletek alapján levont következtetések kerültek feltüntetésre. A vegyületekben R 4-fenil-butil csoportot jelöl.

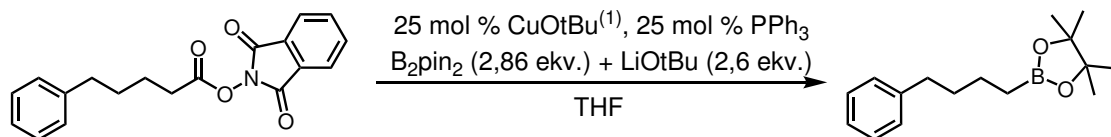
Elsőként THF-ben lítium-*terc*butoxidot és 1 ekvivalens réz-kloridot kevertettem össze. Az oldatban hamar megjelent a réz-*terc*butoxidra jellemző mustársárga szín [56]. A további kísérleteket ezzel az eleggyel végeztem. A szuszpenzió egyik részletéhez rézre egy ekvivalens PPh₃ oldatot adtam. A sötét színű elegy 20 perc után halványsárga lett, a színe később sem változott. Ez alapján és a 2.3.1. alfejezetben összegyűjtött irodalmi adatok alapján a réz-*terc*butoxid trifenil-foszfinnal 1:1 arányban alkot komplexet [Ph₃PCuOtBu] formájában.

A többségében valószínűleg [Ph₃PCuOtBu]-t tartalmazó elegyet ketté osztottam és mindkét részlethez NHPI észtert és B₂pin₂-t adtam. A két oldat között a különbséget a reaktánsok hozzáadásának sorrendje jelentette. A tapasztalt színváltozásokat a 4.5. ábra foglalja össze. A vörös szín alacsony vegyértékű rézre, például rézre [71], vagy réz(I)-oxidra jellemző [72]. A kék szín ezzel szemben tipikusan réz(II)-vegyületek esetében, például kuprátoknál és alkoxidoknál fordul elő. A színek alapján tehát abban az oldatban reagált el az összes B₂pin₂, amely kék színű lett. Ezt bizonyítja az is, hogy az oldathoz további B₂pin₂-t adva az bezöldül.

A reagensek adagolásának sorrendje tehát fontos és a B₂pin₂-t az NHPI észter előtt kell az oldathoz adni. A többi reaktáns helyes adagolássorrendjének kiderítéséhez a 4.6. ábra tetején látható reakciót

elvégeztem a reaktánsok három különböző sorrendben történő adagolásával. Az elegyítés sorrendjét és a kísérletekben keletkezett vegyületeket a 4.6. ábrán látható táblázat foglalja össze.

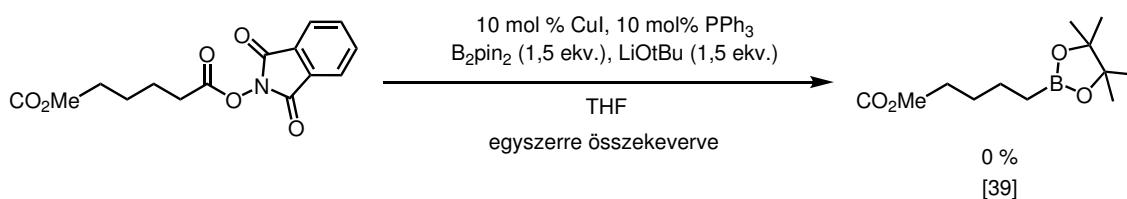
a)



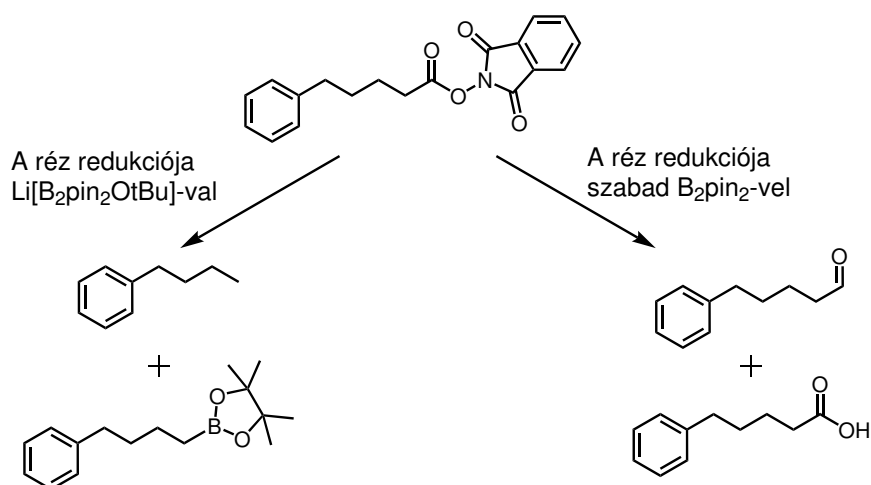
b)

Adagolás sorrendje	Termelés	Melléktermékek beütésszám részesedése		
		Fenilpentanal	Fenilpentánsav	Fenilbután
1. CuOtBu, PPh ₃ 2. B ₂ pin ₂ , LiOtBu, RCONHPI	9 %	14 %	9 %	47 %
1. CuOtBu, PPh ₃ 2. B ₂ pin ₂ 3. LiOtBu, RCONHPI	0 %	41 %	55 %	0 %
1. CuOtBu, PPh ₃ 2. B ₂ pin ₂ , LiOtBu 3. RCONHPI 5 perc alatt	28 %	0 %	0 %	41 %

c)



4.6. ábra. a) A reaktánsorrend hatásainak teszteléséhez használt reakció egyenlete. b) A különböző reaktánsorrenddel végzett reakciók hozama és a reakciókban keletkező melléktermékek beütésszám részesedése. A táblázatban látható számok összege nem 100 % , mivel a céltermék és más melléktermékek (pl. fenilbutén) is intenzitása is figyelembe lett véve. c) Baran és munkatársai a reaktánsokat egyszerre összekeverve nem tapasztalták termék keletkezését [39]. A megfelelő adagolási sorrendben b) táblázatban ezzel szemben 28 % a hozam. ⁽¹⁾ THF-ben egy hétvégén át előkevert CuCl és rá 1 ekv. LiOtBu megfelelő oldatrészletét használtam.



4.7. ábra. Az ábra a reaktánsorrend fontosságát illusztrálja: a rézkatalizátorhoz mindenképp a diborán előtt kell a *terc*butoxidot adagolni. Máskülönben eltérő katalizátort kapunk és az NHPI észterből aldehid, illetve karbonsav fog keletkezni.

Az első szintézis eredményeként 9 % hozammal keletkezett a céltermék. A reakcióelegy GC-MS analízise alapján jelentős mennyiségű aldehid is keletkezett, de a fő melléktermék a fenilbután volt. Baran és kollégái leírták, hogy az NHPI észter rézkatalizált borilezésében a fő mellékreakcióban karbonsav keletkezik [39].

A második kísérlet reakcióelegyében a céltermék és a fenilbután egyáltalán nem volt kimutatható, helyette aldehid és karbonsav keletkezett. A harmadik kísérletben ezzel szemben ígéretes 28 % - os termeléssel kaptam a várt terméket aldehid keletkezése nélkül. Ebben a reakcióban az egyetlen melléktermék a fenilbután volt. Ez alapján arra következtettem, hogy a reaktánsok összekeverésének legjobb sorrendje:

1. Réz-klorid + lítium-*terc*butoxid + PPh_3
2. B_2pin_2
3. NHPI észter

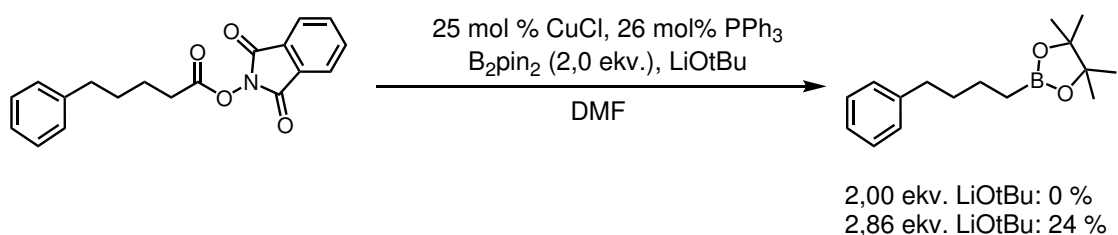
A melléktermékek alapján úgy tűnik, a rossz sorrendben kevert reagensek miatt keletkező redukált katalizátor, vagy a fennmaradó szabad B_2pin_2 a ftálimid molekularészlet helyett az N–O kötés és az észter, vagy az *in situ* keletkező karboxilát redukcióját végzi el.

A katalizátor optimalizálása a reakciótervezés ezen pontján kielégítőnek tűnt. Főleg ahhoz képest, hogy Baran et al. a 4.6. c) ábrán látható, hasonló körülmények között végzett reakcióban a reaktánsokat egyszerre összekeverve nem detektált célterméket [39]. A következő lépés ezután az elektrolízis paramétereinek kivizsgálása volt.

4.2.3. A reakció optimalizálása primer szubsztrátokra

Az optimalizálás előtt a reakciót ciklikus voltammetriával is megvizsgáltam. A mérések alapján kiderült, hogy a réz megfelelő mennyiségű trifenil-foszfín jelenlétében nem redukálódik az elektródon. A B_2pin_2 hozzáadása után kapott vörös színű redukált katalizátoroldat a réz redukciójára nézve hasonlóan stabil volt. A mérések során egy érdekes jelenséggel tapasztaltam, hogy az oldott rézkomplex csak nagyon lassan reagált el, ha nem volt jelen a B_2pin_2 -höz képest alkoxid felesleg. Ezt a megfigyelést sav-bázis egyensúlyok magyarázhatják.

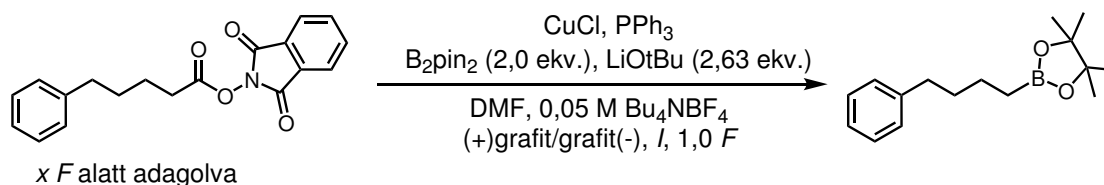
Szintetikus kísérletek alapján a diboránhoz képest vett bázisfelesleg a hozamra is jelentős hatással volt. DMF-ben a 4.8. ábrán látható elektrolízis nélküli reakciót elvégeztem 25 mol% katalizátorral. Az első kísérletben 2 ekvivalens B_2pin_2 -mellett szintén 2 ekvivalens lítium-*terc*butoxidot használtam, a másodikban viszont 2,62 ekvivalenst. Az első reakcióban a hozam 0 % volt, a másodikban viszont 24 %. Ez a kísérlet tehát demonstrálta: a diboránnál több bázist kell bemérni a sikeres kísérletekhez. Ezt a hátralévő kísérletekben be is tartottam.



4.8. ábra. Egy elektrolízis nélkül, DMF-ben végzett kísérlet, amely demonstrálja, hogy a diboránhoz képest bázisfelesleget kell használni.

A reakciót az eddigi ismeretek alapján DMF-ben elektrolízissel együtt is megkísérleltem, kezdetben 25 mol % katalizátorral. Az első reakció körülményei összegezve a 4.9. ábra egyenletén, illetve a táblázat első sorában láthatók. A reakcióban Bu_4BF_4 -et használtam vezetősóként, továbbá grafit elektródokat katódként és anódként. A reakcióhoz a réz-kloridot, a vezetősót, a trifenilfoszfint és a lítium-*terc*butoxidot egyszerre mértem be a cellába, majd ezeket DMF-ben 20 percig kevertettem. Az elegyhez hozzáadtam a B_2pin_2 oldatot, majd 5 perccel később elkezdtem az elektrolízist. Az NHPI észtert az első reakcióban 0,25 F moláris töltés átfolyása alatt fokozatosan adagoltam. Az elektrolízist összesen 1,00 F moláris töltés átfolyásáig folytattam. A preparatív elektrokémiai reakció hozama a méréseknek és kvalitatív kísérleteknek köszönhetően 72 % volt.

a)

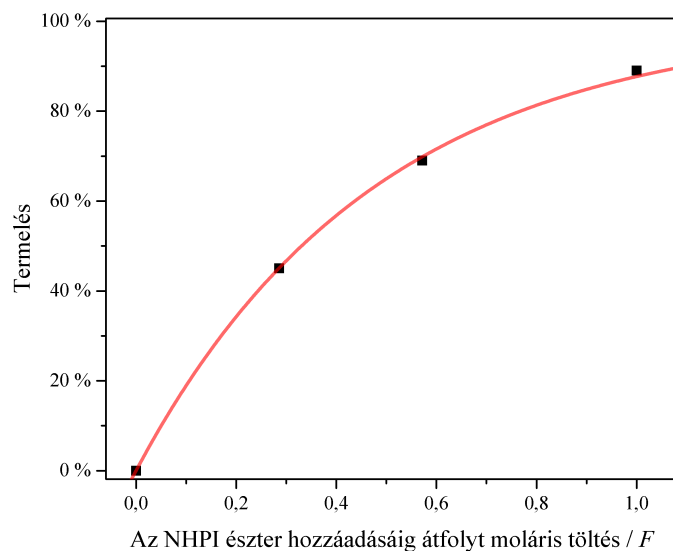


b)

Katalizátor mennyisége	I/mA	x	Egyéb változtatás	Hozam
25 mol %	-1,5	0,25	–	67 %
25 mol %	-0,5	0,25	–	72 %
25 mol %	-4,5	0,25	–	34 %
25 mol %	-1,5	0,25	(1)	91 %
2,5 mol %	-1,0	0,00	(1)	0 %
2,5 mol %	-1,0	0,29	(1)	45 %
2,5 mol %	-1,0	0,57	(1)	69 %
2,5 mol %	-1,0	1,00	(1)	89 %
0,55 mol %	-1,0	1,00	(1)	30 %
0,55 mol %	-1,5	1,00	(1)	0 %
0,55 mol %	-4,5	1,00	(1) és (2)	55 %

4.9. ábra. a) Az optimalizálandó reakció egyenlete. b) Az optimalizáláshoz és a katalizátormennyiség csökkentéséhez végzett kísérleteket tartalmazó táblázat. Az optimalizálás során az áramot és az adagolás sebességét változtattam elsősorban. (1) A reakcióhoz 3,0 ekvivalens B_2pin_2 -t és 4 ekvivalens LiOtBu -t használtam. (2) A reakcióhoz bemért anyagok mennyiségét az oldószer kivételével 4,5-szörösére növeltem.

A reakció optimalizálását a 4.9. ábrán látható táblázatnak megfelelően végeztem. Az áram növelése, vagy csökkentése nem javított a termelésen. A diborán és a bázis mennyiségének növelése viszont 91 %-os hozamot eredményezett. Ezt követően a réz és a foszfin mennyiségének csökkentésén kezdtem el dolgozni. A katalizátor mennyiségét 25 mol % -ról 2,5 mol % -ra, az áramot pedig -1 mA-re csökkentettem. A hozam még mindig 42 % maradt. A kevesebb katalizátor feltehetően lassabb reakciósebessége miatt következnek az NHPI észter adagolási sebességének hatását vizsgáltam meg. Elvégeztem kísérleteket, ahol az észtert a kísérlet előtt egyben, majd rendre 0,29 F , 0,57 F illetve 1,0 F moláris töltés átfolyása alatt adagoltam a rendszerhez. A kísérletekben kapott termelés az adagolás alatt átfolyt töltés függvényében ábrázolva a 4.10. ábrán látható. 2,5 mol % katalizátorral az NHPI észter azonnali hozzáadását követően nem keletkezett termék. A kísérletek alapján kevés katalizátornál célszerű az oldatba vezetett elektronokkal azonos mennyiségű NHPI észtert adagolni, mert ekkor a legnagyobb, azaz 89 % a reakció hozama.



4.10. ábra. Az NHPI észter adagolási sebességének változtatásának hatása a hozamra. Az ábrázolt adatok megtalálhatók a 4.9. ábra táblázatában. Piros színnel egy az adatokra illesztett exponenciális függvény látható.

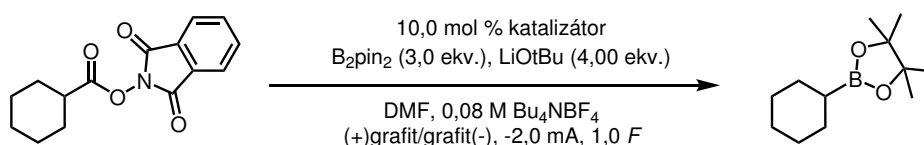
A katalizátor mennyiségét megpróbáltam tovább csökkenteni 0,55 mol % -ra. A kísérletet az eddigi legoptimálisabb módszerrel végrehajtva 30 % lett a termelés. Az áramot csökkentve nem tapasztaltam termék keletkezését, viszont azonos mennyiségű oldószer mellett minden reagensből 4,5-ször annyit bemérve, továbbá az áramot -4,5 mA-re állítva egyből 55 % lett a hozam. Ez a kísérlet demonstrálta, hogy kevesebb mint 1 % katalizátor is könnyedén elég lehet primer szubsztrátok átalakításához. A kísérletet valószínűleg még ezen a ponton is lehetne tovább optimalizálni, viszont célszerűbbnek láttam a reakciót szekunder szubsztrátokon továbbfejleszteni. A legjobb módszer az eddigi eredmények alapján tehát 2,5 mol % katalizátort alkalmazott és 89 % hozamot ért el.

4.3. Szekunder NHPI észterek reakcióinak vizsgálata

4.3.1. A katalizátor továbbfejlesztése

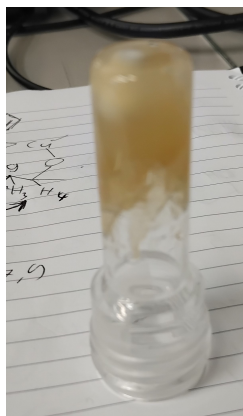
A kísérleteket szekunder szubsztrátokkal folytattam. A következő néhány alfejezetben a reakciókhoz a ciklohexánsav NHPI észterét használtam modell szubsztrátként. Az első néhány szintézist a 4.11. ábrán látható egyenlet és táblázat foglalja össze. A hátralévő kísérletekben az NHPI észtert végig 1 F alatt adagoltam az elegyhez, ezért az adagolás sebességét a további egyenleteknél nem tüntettem fel. Az első reakcióban az áram -2 mA, a katalizátor mennyiség 10 mol % volt. A korábbi reakciók jobban működtek töményebb oldatokban, ezért a koncentrációkat is növeltem: a vezetősó koncentrációját 0,08 M-ra, a többi anyag koncentrációját a korábbi 3,5-szörösére. A hozamok kezdetben változóak voltak, az eredeti katalizátorral a legelső reakcióban 15 % körüli eredményt értem el.

Az alacsony hozam indokolta, hogy a katalizátoron változtassak. Ennek megfelelően segédkatalizátorokat és más rézforrásokat kezdtem vizsgálni. Segédkatalizátorként teszteltem egy vas, kobalt és egy mangán vegyületet, rézforrásként pedig a kuprospinelt (CuFe_2O_4). A kísérletekben a hozam 10 % és 36 % között változott. A szintézisek során a katalizátort a vezetősóval, alkoxiddal és a foszfinnal a korábban jól működő receptnek megfelelően legalább 20 percig kevertettem. Kiderült azonban, a hozam elsősorban a kevertetés idejével függött össze. A keverési időt 15 percről 60 percre növelve az eredeti réz-klorid – trifenil-foszfin katalizátorral 15 % -ról 32 % -ra nőtt a hozam. Ez alapján a segédkatalizátorok valószínűleg nem voltak hatással a reakcióra, de a keverési idő növelése igen.



Katalizátor	Keverési idő	Hozam
$\text{CuCl} + \text{LiOtBu} + \text{PPh}_3$	20 perc	15 %
$\text{CuCl} + \text{FeCl}_3 + \text{LiOtBu} + \text{PPh}_3$	legalább 20 perc	14 %
$\text{CuFe}_2\text{O}_4 + \text{LiOtBu} + \text{PPh}_3$	legalább 20 perc (melegen)	10 %
$\text{Co}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$, B_2pin_2 és LiOtBu előkeverve + $\text{CuCl} + \text{LiOtBu} + \text{PPh}_3$	legalább 20 perc	36 %
MnCl_2 , B_2pin_2 és LiOtBu előkeverve + $\text{CuCl} + \text{LiOtBu} + \text{PPh}_3$	legalább 20 perc	20 %
$\text{CuCl} + \text{LiOtBu} + \text{PPh}_3$	60 perc	32 % ⁽¹⁾ 46 % ⁽²⁾

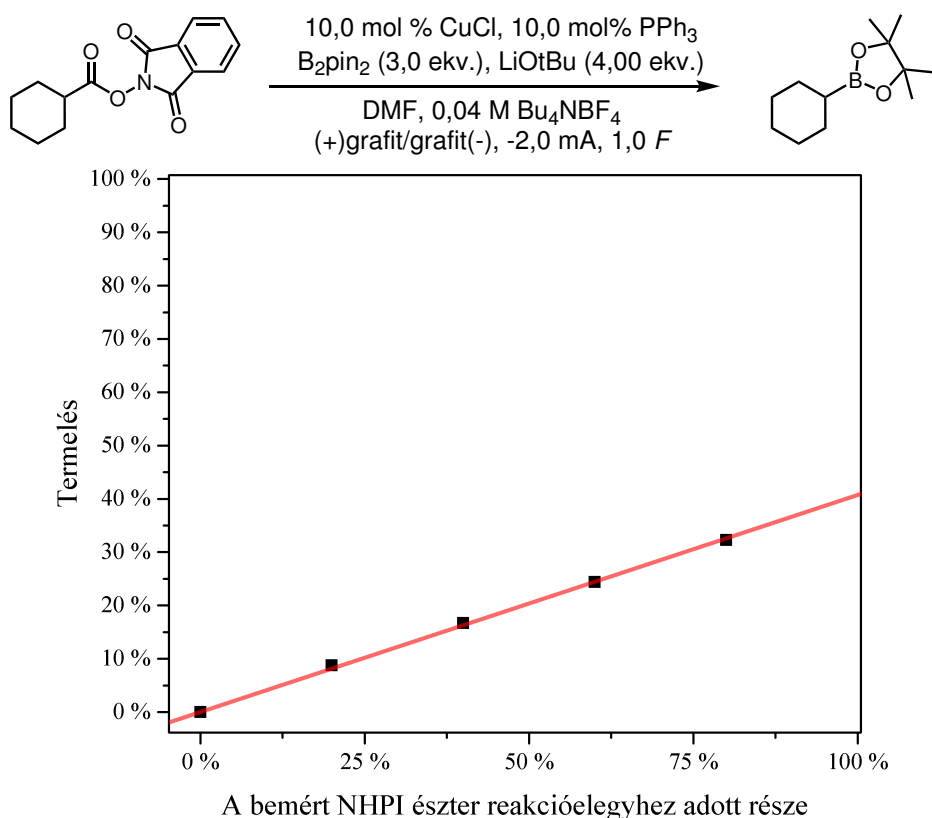
4.11. ábra. Az ábra a ciklohexánsav NHPI észterével végzett első néhány reakciót foglalja össze. A keverési idő során a *katalizátor* oszlopban feltüntetett anyagokat kevertettem DMF-ben a diborán hozzáadása előtt. (1) A reakciót feleannyi vezetősóval elvégezve reakciókövetést is végeztem, a hozam–konverzió grafikon a 4.13. ábrán látható. (2) A reakció DMF/dioxán 1:4-ben elvégezve.



4.12. ábra. Kép egy rosszul sikerült reakció besűrűsödött reakcióelegyéről.

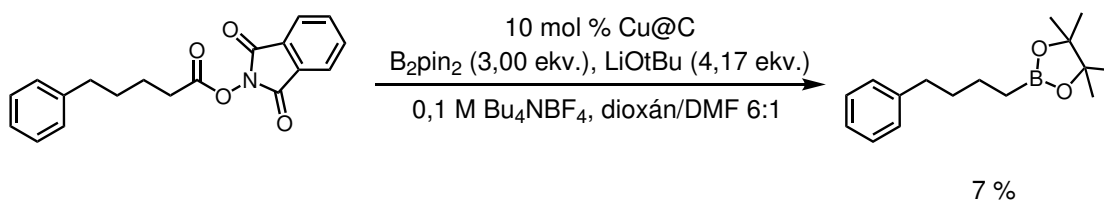
A szekunder szubsztrátokkal végzett reakcióknak érdekes tulajdonsága volt, hogy a reakcióelegyek a kísérletek közben besűrűsödtek, vagy meg is szilárdultak. Egy rosszul sikerült reakció elegyéről készült, a 4.12. ábrán látható kép illusztrálja a probléma mértékét. A gélesedés alapvetően két módon rontja a hozamot: az adagolt NHPI észter a reakció végéhez közeledve nem keveredik össze az oldattal, illetve az elektródokhoz nem keveredik oda az oldat nagy része. A sűrűsödés sebessége nem volt az árammal arányos, és sokszor az elektrolízist követően is változott az oldatok állaga. Az oldat sűrűsödését primer szubsztrátoknál egyáltalán nem tapasztaltam. A kutatás későbbi pontjain végzett ellenőrző kísérletekből kiderült, hogy az oldat nem szilárdul meg, ha a kísérletből kizárólag az NHPI észtert, az elektrolízist, vagy a katalizátort hagyom ki. A vezetőső mennyiségének ötödére csökkentése nem segített, az oldat ebben az esetben is besűrűsödött. A sűrűsödés még a viszonylag jó hozamú reakciók (kb. 80 % hozam) esetében is megtörtént. A besűrűsödött reakcióelegyet levegőn hagyva az pár óra alatt elfolyósodott, ezzel arra utalva, hogy a gélesedést okozó anyag könnyen oxidálódik.

A DMF dioxánnal történő hígítása lassította a sűrűsödést, végérvényesen pedig csak a DMF lecserélése oldotta meg a problémát. Erre azonban a kutatás későbbi szakaszában jöttem csak rá, így a következő néhány reakciót még DMF jelenlétében végeztem. DMF és dioxán 1:4 térfogatarányú elegyében – a továbbiakban röviden csak DMF/dioxán 1:4-ben – elvégezve a szintézist valószínűleg a lassabb sűrűsödés és a permittivitáscsökkenés együttes hatásának köszönhetően a hozam az eddigi legjobb 46 % -ot érte el.



4.13. ábra. A grafikonon az ábra tetején látható reakció termelését ábrázoltam a hozzáadott NHPI észter függvényében. Pirossal a mért pontokra illesztett egyenesre látható. A reakciót az NHPI észter 80 % -ának hozzáadása után nem lehetett folytatni, mert az elegy túlságosan begélesedett.

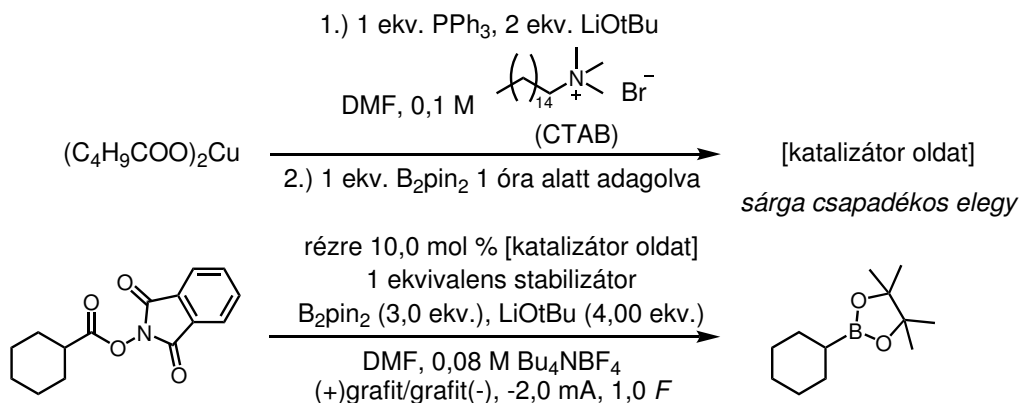
Egy a dioxános kísérlettel párhuzamosan végzett szintézisben reakciókövetést végeztem. Az oldószer ebben az elegyben még – mivel nem ismertem a másik reakció eredményét – tiszta DMF volt. A hozam a hozzáadott NHPI észter százalékos mennyiségének függvényében ábrázolva a 4.13. ábrán látható. A hozam a hozzáadott észtermennyiséggel arányosan növekedett. A reakció során mindvégig az NHPI észter 41 % -a alakult át ciklohexil-bórpinakoláttá. 80 % konverzió után a reakcióelegy túlságosan sűrűvé vált, így a kísérletet nem tudtam folytatni.



4.14. ábra. A reakcióegyenlet szerint végzett kísérlet demonstrálja, hogy csontszénre leválasztott rézzel, elektrolízis nélkül is elvégezhető a reakció. A 7 % -os hozam nem sok, viszont azt a 4.8. ábra reakciójában tapasztalt 24 % -hoz viszonyítva kell tekinteni.

A kutatás következő lépésében a szintézis előtt a réz-alkoxid-foszfín komplex és a B_2pin_2 közötti reakcióra fordítottam több figyelmet. Az irodalomban abban konszenzus van, hogy egy ilyen reakció főterméke egy réz-boril komplex [61]. A réz-boril komplexek azonban szobahőmérsékleten pillanatok alatt elbomlanak, így nem valószínű, hogy azon keresztül játszódik le a reakció [67] [59]. A réz-boril

komplexek bomlástermékei alacsony vegyértékű rezet tartalmaznak [67]. A 4.14. ábrán látható egyenletnek megfelelően csontszénre leválasztott rézzel teszteltem is egy elektrolízis nélküli reakciót, és értem is el 8 % hozamot. A fém réz tehát, még ha csak kis mértékben is, de katalizálja a reakciót. A réz-boril komplex végső bomlásterméke azonban valószínűleg ebben az esetben nem fémes réz, hiszen a reakcióban élénk vörös színű anyag keletkezik, a réz pedig fekete lenne. A redukált rézspeciessznek tehát valószínűleg valamilyen sok magvú komplexnek, vagy nanorészecskének kell lennie. A nanorészecskék kémiai tulajdonságait a felületaktív anyagok jellemzően jelentős mértékben befolyásolják, ezért a következő néhány kísérletet felületaktív anyagokkal végeztem.



Adalék	Hozam	Nagy mennyiségű melléktermék
Dodekántiol	0 %	Dodecil-tiociklohexanoát + didodecil-diszulfid
Dodecilamin	0 %	Dodecil-ciklohexánamid + N-dodecil-ftálimid
Dekanol	7 %	Nem kimutatható

4.15. ábra. Az ábrán felületaktív anyagokkal végzett kísérletek egyenletei láthatók.

A 4.15. ábrán átható reakciókhoz réz(II)-butirátból indultam ki. Elsősorban azért, mert szerettem volna kloridmentes rendszerben dolgozni, mivel a klorid a rézre könnyedén adszorbeál és más anyagok adszorpcióját befolyásolhatja [73]. Az elegyeknek sajnos mindenképp tartalmazni kellett halogenidet, mivel másképp nem tudtam volna ammónium sót az elegyhez adni. Végül bromid sóval dolgoztam, mivel a réz esetében a nagyobb elektronegativitású halogenidek adszorpciója a kedvezőbb [74].

A szintézishez DMF-ben elegyítettem a réz-butirátot két ekvivalens lítium-*terc*butoxiddal, egy ekvivalens trifenil-foszfinnal és 0,1 mol dm^{-3} koncentrációt eredményező cetil-trimetilammónium-bromiddal, vagy röviden CTAB-bal. A CTAB teljes mértékben nem oldódott fel, így az oldat 0,1 mol dm^{-3} -nél valamennyivel hígabb volt. A keletkező elegyhez adtam 1 ekvivalens B_2pin_2 -t egy óra alatt. A diborán fokozatos adagolására szükség van, mert először szintetizálni kell egy réz(I)-vegyületet, hogy amikor elindul a réz(I) redukciója, már kialakuljon valamennyi a szokásos komplexből. A reakcióban halvány zöldessárga csapadékot tartalmazó elegyet kaptam. A színes csapadék 15 percen belül levegőn sem kéült, vagy zöldült tovább. Vörös szín további borán hozzáadására sem alakult ki, csak ha az elegyet hőlégfúvóval melegítettem. Próbáltam a kísérletet elvégezni úgy is, hogy a boránt 5 óra alatt adagoltam, majd egy éjszakán át kevertettem az elegyet. Nem tapasztaltam lényeges különbséget. A réz reaktivitását a CTAB kétségtelenül befolyásolta, mivel a vörös szín csak erősebb körülmények között, vagy jelentős reagensfelesleg hatására jelent meg, és még akkor is nagyon lassan.

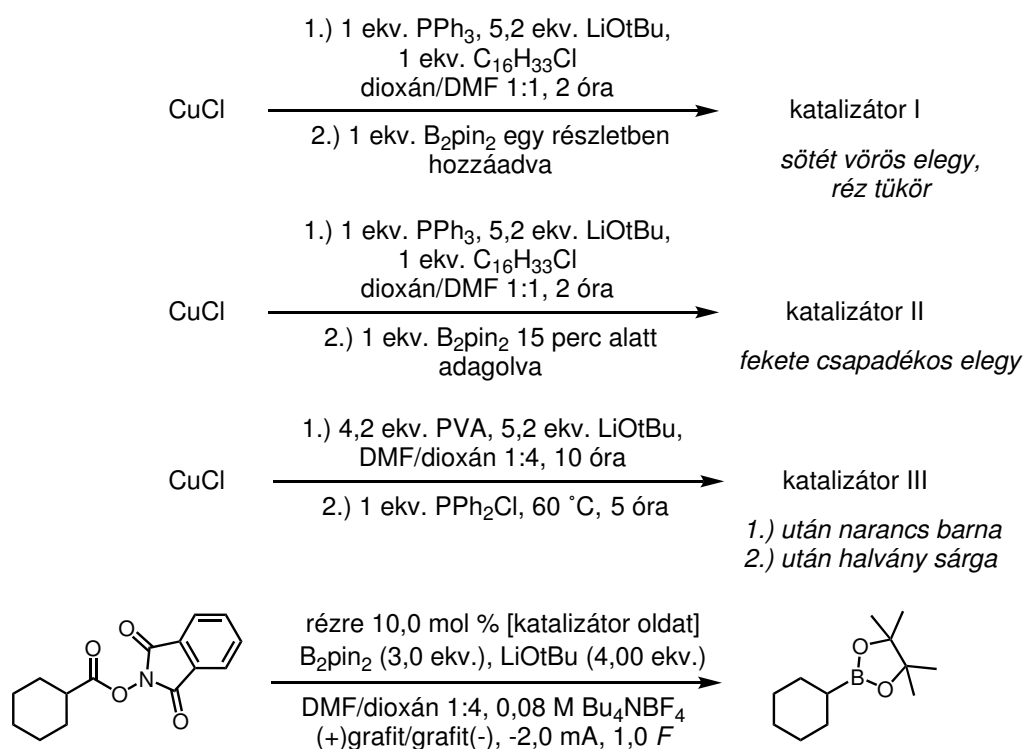
A zöldessárga szuszpenzióból vett mintákkal végeztem a preparatív reakciókat. A szuszpenziót hozzáadtam a reakcióhoz szükséges további bázishoz és tetrabutil-ammóniumhoz. Három ilyen elegyhez három különböző adalékot adtam: az elsőhöz dodekántiolt, a másodikhoz dodecilamint, a harmadikhoz pedig cetilalkoholt. A három elegyet kevertettem 45 percig. A dodekántiolt tartal-

mázó elegy fehér lett, a többi sárga színű maradt. Ez után a reakcióhoz szükséges diboránt DMF-ben oldva fél óra alatt adagoltam a többi reaktáns szuszpenziójához, majd az elegyeket további 1,5 óráig kevertettem. A dodekántiol tartalmazó szuszpenzió színe fehérről halványsárgára változott. A dodecylaminos elegy rozsdabarna, a cetil-alkoholos elegy pedig barnás sárga lett. Az elektrolízis után egyedül a cetil-alkoholt tartalmazó reakcióban volt termék, 7 % hozammal. A dodecylamin tartalmazó reakció főterméke a ciklohexánsav dodecylamidja, mellékterméke pedig az N-dodecyl-ftálimid volt. A dodekántiol alkalmazó reakció két főterméke a ciklohexánsav dodekántiollal képzett tioésztere, valamint a didodecyl-diszulfid volt.

Az aminok jellemzően csak katalizátor jelenlétében reagálnak el ftálimiddel, valamint a tiollal történő átészteresítés sem szokott általában gyorsan és hatékonyan lejátszódni. A rézkatalizátor ez alapján úgy tűnik, hogy az acilezési reakciókat is katalizálja. A tiol oldat reakció során változatlan fehér színe alapján a réz ott szulfid csapadék formájában is jelen lehetett. Cetil-ciklohexanoátot a harmadik reakció GC-MS mintájában nem sikerült detektálni, de ez könnyedén lehet a nagy molekulatömeg miatt, hiszen a didodecyl-diszulfid is a kimutatási határ közelében volt. A katalizátor sajnos más felületaktív anyagokkal is mellékreakciókat visz véghez. Dodecyl-szulfonsav jelenlétében végzett kísérletekben szintén nem keletkezett termék, ám a szulfonsavcsoport redukálódott tiollá.

A kísérletek eredményei és az irodalom alapján a katalizátornak kétséget kizáróan van nanorészecske jellege. Különböző felületaktív anyagok, például hosszú alkyláncot tartalmazó szulfonsavak, szulfidok, illetve aminok mindannyian szokatlan reakcióba vihetők a katalizátor jelenlétében. Ez csak úgy lehetséges, ha azok a részecskék felületén adszorbeálva vannak, vagy esetleg rézkomplexhez koordinálnak. A szulfonsav csoport redukciója kifejezetten utal rá, hogy nanorészecskék vesznek részt a reakcióban, mivel a szulfonsavak nem jó ligandumok. A CTAB szintén jelentősen változtatta a rendszer viselkedését, ami csakugyan heterogén reakciókra utal. Az is bizonyíték az alacsony vegyértékű réz fontos szerepére, hogy a 4.14. ábrán látható reakcióban a csontszénre leválasztott réz is eredményezett terméket.

A következő kísérleteket a 4.16. ábra foglalja össze. A hátralévő szintézisekhez visszatértem a réz-kloridhoz, mint kiindulási anyaghoz. A korábbi kísérletekben tapasztalt mellékreakciók miatt most a reakciók előtt készített katalizátorelegyhez adtam az adalékokat, hogy a reakcióelegyekben ne kvantitatív mennyiségben legyenek jelen. Adalékként most a cetil-kloridot és a polivinil-alkoholt, vagy röviden PVA-t teszteltem. A cetil-klorid esetén az volt a feltételezés, hogy alkyl-halogenidekkel a réztartalmú nanorészecskék reagálnak, így kialakulásukat követően rövid ideig a felületükön cetil csoportok lesznek jelen. A PVA adalék esetében abban reménykedtem, hogy a réz egy része a polimerrel fog alkoxidot képezni, így redukció után közvetlenül a polimerben fog a réz(0) kialakulni. A nanorészecskéket az adszorbeált polimer, illetve fordított esetben a hordozóként szolgáló polimer is stabilizálhatja. Arra számítottam, hogy ha a polimer rézsóját redukálom, ez a hatás klaszterek kialakulása után egyből érvényesülni fog. Mindkét esetben reméltem a részecskeméret csökkenését és a reaktivitás növekedését. Hasonló anyagokat alkalmaztak már más reakciókhoz [75] [76], de a polimereket jellemzően vizes közegben funkcionizálták.



Katalizátor	Katalizátor mennyiség	I/mA	Oldattérfogat a réz redukciójakor ⁽¹⁾	Hozam
I	10 mol %	-2,0	1,0 ml	78 %
II	10 mol %	-2,0	1,0 ml	0 %
III	10 mol %	-2,0	1,0 ml	95 %
III	5,0 mol %	-2,0	1,0 ml	21 %
III	2,5 mol %	-2,0	1,0 ml	29 %
III	1,0 mol %	-2,0	1,0 ml	3 %
III	2,5 mol %	-0,5	0,20 ml	29%
III	1,0 mol %	-0,5	0,75 ml	53 %
III	2,5 mol %	-0,5	0,75 ml	57 %

4.16. ábra. Az ábrán látható felső három egyenlet katalizátorok szintézisét mutatja be. A katalizátorok oldatainak megfelelő részleteit a negyedik egyenlet reakciójában teszteltem. A különböző kipróbált reakciókat a táblázat foglalja össze. (1) Az oldatban ekkor az NHPI észter kivételével minden benne volt.

Az első két kísérlet katalizátorához kezdetben a réz-klorid mellé 5 ekvivalens lítium-*terc*butoxidot, 1 ekvivalens trifenil-foszfint és 1 ekvivalens cetil-kloridot mértem be, majd ezt dioxán/DMF 1:1 oldószerben kevertettem két órát. A keletkező szuszpenziót két részre osztottam. Az egyik feléhez egy részletben 2 ekvivalens B₂pin₂-t adtam. A második oldatrészlethez a diborán első felét 15 perc alatt, második felét pedig az adagolás után egy részletben adtam hozzá. Az az elegy, amelyikhez egy részletben adtam a diboránt a megszokott barnás vörös színt vette fel. Az edény falán egy óra alatt réztükr jelent meg. Az az oldat ezzel ellentétben, amelyikhez lassan adagoltam a diboránt, hamar befeketedett. A szintézist elvégeztem mindkét oldattal. Az első, vörös színű katalizátor szuszpenzióval 78 % -os termelést kaptam, a fekete csapadékos eleggyel viszont 0 % -ot.

Az előző kettővel párhuzamos harmadik kísérletben a katalizátorszintézishez a réz-klorid mellé 5 ekvivalens lítium-*terc*butoxidot, 1 ekvivalens difenil-foszfín-kloridot és 4 ekvivalens PVA-t adtam. Ezt dioxán/DMF 4:1-oldószerrel kevertettem egy éjszakát. Ezt követően 1 ekvivalens difenil-klórfoszfint adtam a barna szuszpenzióhoz, majd az elegyet 60 °C-on további öt óráig kevertettem. A kapott halványsárga katalizátoroldat megfelelő térfogatú részletét használtam fel a szintézishez. Ez a reakció szerencsére 95 % hozamot eredményezett.

A kísérleti tapasztalatok alapján továbbra is megerősítettnek láttam, hogy a katalizátornak van nanorészecske jellege. Kifejezetten erre utal, hogy a borán lassú adagolása tönkretette a katalizátort. Valószínűleg a redukció kezdetben az oldatban játszódik le. Ha viszont csak a réz egy részét alakítjuk át katalizátorrá, a redukció a korábban szintetizált részecskék felületen fog lejátszódni. Így a további réz redukciója nem növeli a részecskék számát, viszont növeli a részecskék méretét. Ezért látjuk azt, hogy a vörösbarna részecskék a lassú redukció során megfeketednek.

A cetil-kloridot tartalmazó katalizátor meglepően jól működött. A reakció lényeges eltérése a 4.11. ábrán látható legjobb reakciókörülményekhez képest a cetil-klorid jelenlétén túl az, hogy a katalizátor redukcióját nem tetrabutylammónium jelenlétében végeztem. Ha nem is az utóbbi tényező növelte a hozamot, mindenesetre csökkenteni nem csökkentette azt jelentősen. A legjobb hozamot a difenil-klórfoszfint és a PVA-t tartalmazó eleggyel értem el, ezért a kutatás során ezt a módszert fejlesztettem tovább. Később végeztem szintéziseket PVA jelenléte nélkül is. Ezekből a kísérletekből kiderült, hogy a PVA nincs hatással a reakcióra. Ez valószínűleg annak köszönhető, hogy a PVA nem duzzadt eléggé az oldószerben. A kísérletben tehát a reaktánsok tekintetében az egyetlen lényeges módosítás a korábbiakhoz képest a trifenil-foszfín lecserélése difenil-klórfoszfínnra történő cseréje volt.

A kísérleteket a katalizátor mennyiségének csökkentésével folytattam. Az elvégzett reakciók táblázatban összesítve a 4.16. ábrán láthatók. A szintézist megismételtem a korábban elkészített katalizátor törzsoldattal, de most 5,0 % , 2,5 % és 1,0 % katalizátort használtam. A hozam a három kísérletben rendre 21 % , 29 % , és 3 % lett. Ezekben a reakciókban a bázist, a B₂pin₂-t és a vezetősót 0,9 ml oldószerrel nedvesítettem, majd ehhez adtam a 100 µl katalizátoroldatot. A 4.16. ábra táblázatában az „Oldattérfogat a réz redukciójakor” oszlop az így kapott oldattérfogatot tartalmazza, így az első néhány reakcióban 1,0 ml-t. A táblázatban jegyzett utolsó három kísérletben ezt a térfogatot, illetve az áramot változtattam.

A kísérletsorozatból látszik, hogy a korábbinál kisebb árammal célszerű végezni a reakciót. A reakcióelegy megfagyása miatt a -0,5 mA viszont túl kicsi volt, az elektrolízis vége felé nem keveredett át az oldat. A kísérletekben katalizátor mennyisége ebben az esetben nem tűnt fontos paraméternek. A 2,5 mol % -kal végzett kísérleteknél látszólag a katalizátor redukciója előtt a cellához adott oldószer térfogata is fontos paraméternek látszik. Tovább kellett tehát vizsgálni, mi és hogyan befolyásolja a katalizátor redukcióját.

4.3.2. A katalizátor redukciójának kinetikája

A következő kísérletben a rézkatalizátorok redukcióját tanulmányoztam. Öt elegyet készítettem, amelyek az alábbi anyagok preparatív reakciókban használt mennyiségét tartalmazták:

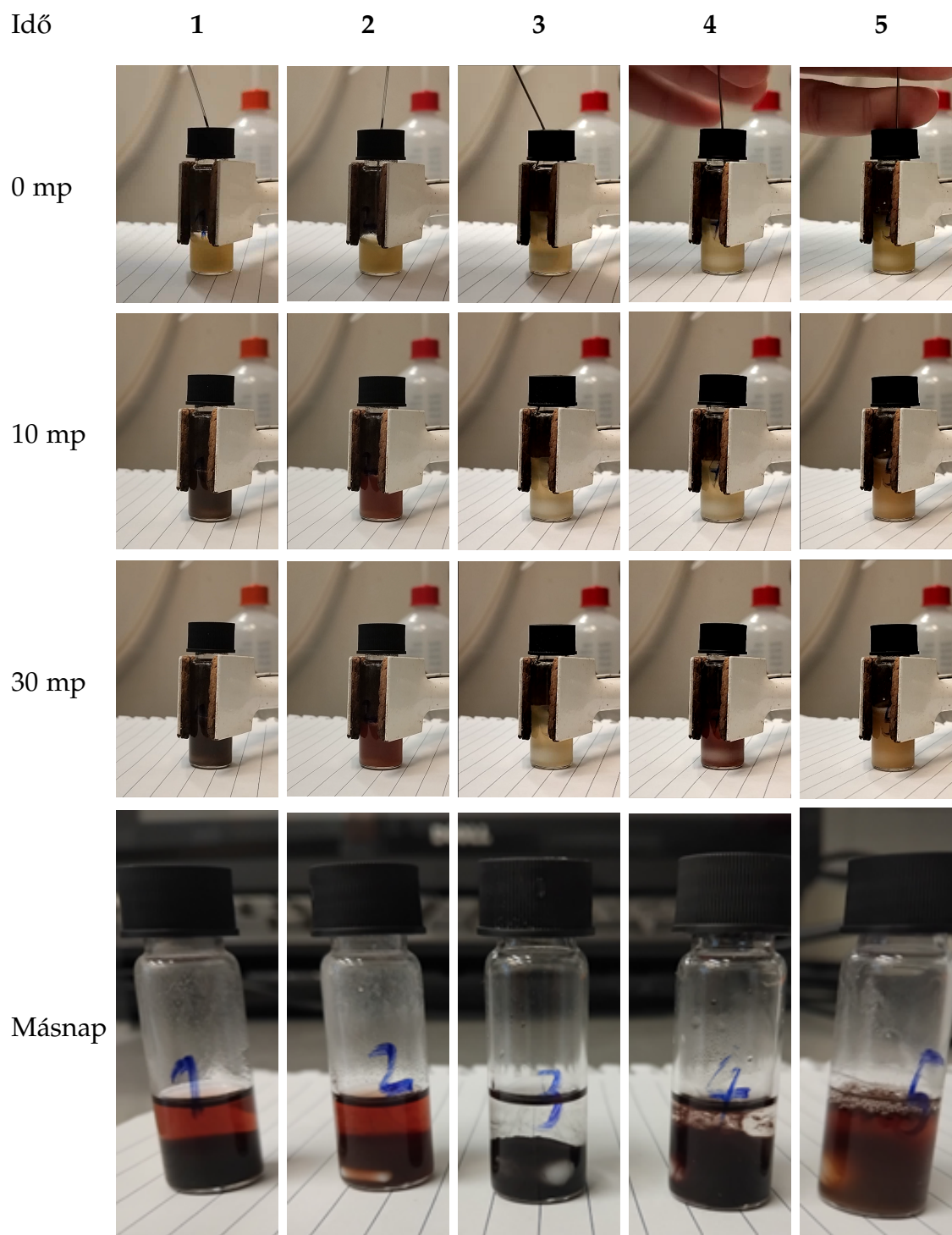
1. $\text{LiOtBu} + \text{Bu}_4\text{NBF}_4$
2. LiOtBu
3. Bu_4NBF_4
4. –
5. $\text{LiOtBu} + \text{Bu}_4\text{NBF}_4 + \text{katalizátor}$

Mindegyik üvegcséhez 1,0 ml DMF/dioxán 1:4 oldószert adtam. A lítium-*terc*butoxidot tartalmazó szuszpenziókat a kísérlet előtt szonikáltam, beleértve az 5. elegyet a katalizátorral együtt. Ezt követően a másik négy oldathoz is hozzáadtam a katalizátort, amit a reakcióban használt mennyiségű, 0,1 ml oldószerben oldott B_2pin_2 követett. A diborán hozzáadását és az azt követő néhány percet videón rögzítettem. A reakcióelegyekről készült felvételek a kísérlet különböző pontjain a 4.17. ábrán láthatók.

Az 1. és 2. elegy egy-két másodperc alatt barnás vörös lett. A kettő közül az 1. oldatban volt lassabb a reakció, abban az üvegcsében az elegy hamar feketedni is kezdett. Reakciósebességben az előbbi kettőt az 5. üvegcsé követte, ahol a színváltozás szemmel láthatóan már 10-15 másodperc után elkezdődött, de nagyon lassan, percek alatt fejeződött be. A 4.17. ábrán látható fényképeken ez kevésbé egyértelmű, de az összehasonlító videókon szépen látszik. Az oldat színe itt inkább barna és narancs volt, mint vörös. A szín itt stabilabb volt, mint az 1-es üvegcsében található elegynél. A redukció lassú lefutása ennél az elegynél a többihez képest eltérő kinetikát sejtet. Reaktivitásban az 5. elegyet a 4. elegy követte. A vörös szín itt 22 másodperc és 35 másodperc között alakult ki, 35 másodperc után a szín állandó maradt. A katalizátorszintézishez használt *terc*butoxidfelesleg elegendő ugyan a reakcióhoz, de a 4.8. ábrán látható reakció eredményeinek megfelelően, ha a bázishoz viszonyítva feleslegben van a borán, a reakció jóval lassabb és kevésbé hatékony. A videózás közben a 3. üvegcsében a korábbiakhoz képest nem látszott színváltozás. A felvétel leállítását után percekkel lehetett csak az elegy barnulását, majd feketedését tapasztalni.

A kísérletek alapján a lítium-*terc*butoxid gyorsítja a reakciót és növeli a stabilitást. A tetrabutilammónium ezzel szemben lassítja a reakciót és csökkenti a stabilitást. Valószínűleg ez a kinetikai inhibíciós hatás érvényesült korábban szélsőséges mértékben a 4.15. ábrán látható reakció esetében a CTAB miatt. A réz komplex előkeverése a *terc*butoxiddal és a tetrabutilammóniummal jelentősen lassított a reakción és változtatott a redukált katalizátor színén is. Ettől függetlenül előkeverés nélkül a reakció sokkal gyorsabban feketedett, tehát a stabilitás az előkeverés hatására is nőtt.

A reakcióelegyek másnap reggeli állapota a 4.17. ábra alsó sorában látható. Azokban az elegyekben, amelyek tartalmaztak *terc*butoxidot, a csapadék feletti folyadék vörös színű volt. A szilárd anyag jelentősebb része másnapra mind az öt elegyben flokkulált. A redukált rézkomplex vöröstől a barnán át a feketéig gyakorlatilag mindenféle színben előállítható volt. A réz nanorészecskék barnás vörös színét elsősorban a plazmonrezonancia sáv adja, ami az abszorpciós spektrumokon jellemzően 550 nm és 600 nm között található [77]. A plazmonrezonancia sáv hullámhossza egy kis tartományon belül változhat például szemcsemérettől és kémiai környezettől függően [78]. Az 1. elegy alatti csapadékot nitrogén alatt leszűrve azt tapasztaltam, hogy az oldószeresen vörös marad, ám szárítás után hamar elszíntelenedett. Ez hordozóra leválasztott réz nanorészecskék esetében az oxidáció miatt előfordulhat [79], mindenesetre réz nanorészecskéknél furcsa jelenség.



4.17. ábra. A képeken a 4.16. ábrán látható III. katalizátor redukcióját végzem el öt különböző oldatban. Az oldatok a katalizátorelegy részletén kívül az 5. listában található anyagokat tartalmazzák. Az idő a B_2pin_2 hozzáadásától számított időt jelenti. Az utolsó sorban található, a kísérlet másnapján készült képek készítése előtt a 4. és 5. elegy véletlenül kissé felkavarodott.

A 4.16. ábrán látható, cetil-klorid jelenlétében végzett kísérletekben ha a katalizátor egy része redukálódott, akkor a további réz lassú redukciója a szemcseméret növekedésével és az elegy feketedésével járt. Ennek látszólag ellent mond, hogy az 5. oldatban előkeverés hatására lassan lejátszódó redukció nem eredményezett fekete színű fémes rezet, vagy rézoxidot. A szintézisek előtt gyakran szintén sokáig tartott a vörösbarna szín megjelenése, ám mégsem feketedett be az oldat. A látszólagos ellentmondás feloldása valószínűleg abban rejlik, hogy a 4.16. ábrán látható kísérletben kb. 3 ekvivalens *tercbutoxid* volt jelen a reakció végére, itt viszont – a valódi reakciókörülményekhez hasonlóan – a *tercbutoxid* a rézhez képest 160-szoros feleslegben volt. Ennek megfelelően a stabilizáló hatás is sokkal jelentősebb. A néhányszoros felesleg a 4. reakcióra volt érvényes, ahol a lassú reakciót követően be is sötétedett az elegy, ahogyan az a 4.17. ábrán látható fényképen megfigyelhető.

A *tercbutoxid* okozta stabilizálás lehet egyszerű ionos stabilizálás is. Ekkor az anionok adszorbeálódnak a részecskékre és az azonos töltés miatti taszítás gátolja a részecskék összenövését. Egy másik magyarázat szerint a keletkező részecskék adszorbeálódnak a feloldatlan, bázisos körülmények miatt anionos felületű anyagokon – akár az üvegen – és a szonikálás után létrejövő apró szemcsék hordozóként stabilizálhatják a keletkező anyagokat. A valóságban valószínűleg mindkettő igaz, mert ha az összes réz hordozóra tapadna, a katódon generált rövid életű gyöknek nagyon messze kellene diffundálnia, hogy elérjen a katalizátorhoz. Így valószínű, hogy a redukált katalizátor egy része anionos stabilizálással oldatban van, míg nagy része a szilárd anyagok felületén. Ez a 4.17. ábrán látott tapasztalatokkal konzisztens, mivel a *tercbutoxid*ot tartalmazó elegyekben a folyadék fázis és a bázis felesleg is vörös volt egy éjszakán át történő állás után. A szilárd anyagok töltött felületére pedig a szemcsék flokkulálása utal, ugyanis a semleges részecskéknél teljesen koagulálniuk kellett volna.

A tetrabutil-ammónium destabilizáló hatása jelentős mértékben disszociált, oldott sóként az előző bekezdés értelmében történhetne egyszerűen az anionos nanorészecskék közötti elektrosztatikus hatások csökkentésével is. Ezzel párhuzamosan a tetrabutilammónium-ionok specifikusan is adszorbeálódnak a potenciális hordozókon, csökkentve ezzel a redukált katalizátor számára elérhető felületet.

A réz szonikálás előtti elegyhez adása a reakciókinetikát csak úgy befolyásolhatta, ha a szonikálás a rézkomplex kémiai környezetén változtatott. A réz tehát az 5. elegyben valószínűleg már a redukció előtt nagy részt adszorbeálhatott a hordozóra. Az 1. elegyben ezzel szemben a redukció főként oldatban játszódhatott le. A kisebb rézkoncentráció az 5. elegyben indokolja, hogy miért volt ott lassabb a redukció. Az 5. elegyben közvetlenül a felületen végbemenő redukció pedig azt is megmagyarázza, hogy miért nem feketedett ott be a réz. A felületen végbemenő redukciót az is alátámasztja, hogy a reakció lefutása sokkal fokozatosabb volt a többi esethez képest. Az 1. elegyben és a 2. elegyben tapasztalt nagy reakciósebesség és hirtelen színváltás mindkét esetben homogén oldatban lejátszódó reakciót sejtet. A 2. oldatban viszont tetrabutil-ammónium hiányában az anionos stabilizálás hatása érvényesülhetett, vagy a hordozóra történő adszorpció gyorsabb lehetett. A kettő közül mindkettő magyarázza a megfigyeléseket. A 3. és 4. oldatban a lassú reakció oka lehet a diborán *tercbutoxid*hoz viszonyított feleslege okozta egyszerű pH függés.

Végezetül tárgyalásra szorul a tetrabutil-ammónium és a CTAB kinetikai inhibíciós hatása. Az előző bekezdésben megállapításra került, hogy az 1 – 4. elegyekben valószínűleg az oldatban történt a redukció. A redukció sebessége az 1. és 2., valamint a 3. és 4. oldatpár között mindkét esetben a kvaternerammónium-só jelenlétében volt lassabb. A tetrabutil-ammóniumionok tetrafluoroboráttal DMF/dioxán 1:4-ben már alakítanak ki ionpárokat, még ha ezek az ionok jelentős részben disszociálnak is. A kisebb méretű hidroxiddal feltehetően a kationok sokkal könnyebben asszociálnak, így kifejthetnek némi pufferhatást. Fontos kiemelni, hogy ebben az esetben nem Lewis-, vagy Brönsted-savasságról van szó, csak ionpárok keletkezéséről. A szabad hidroxidionok mennyisége az ionasszociáció hatására is lecsökken. Ezzel együtt a diboránnal képzett addukt mennyisége is kevesebb, ezáltal pedig a reakció is lassul. A CTAB-ot tartalmazó kísérletben a CTAB egy része fel sem oldódott, így a kationos felületen az anionok megkötődhettek, jelentősen lassítva a redukciót.

A kísérletekre egy eltérő magyarázat is lehetséges, amennyiben a 2. elegyben a redukció nem az oldat fázisban játszódik le. Ebben az esetben a tetrabutilammónium hiányában a rézkomplex

villámgyorsan adszorbeál az anionos felületre, ezután ott az 5. eleggyel ellentétben gyorsan redukálódik, mert nincs jelen tetrabutilammóniumion, ami blokkolja a felületet. Ez után a 3. és 4. elegyben a reakciónak a nagyon csekély méretű anionos felületen kellene lejátszódnia, ami a katalizátorelegyben található csapadékból jut az oldatba. Ekkor a kvaterner ammóniumion az anionos felület blokkolásán keresztül fejt ki kinetikai inhibíciós hatását. A kísérleti tapasztalatokkal ez a magyarázat és a korábbi is teljesen konzisztens, részrend mérések dönthetnének a két mechanizmus között. A dolgozat témájánál fogva egyelőre ez a kérdés nem került kivizsgálásra. A dolgozat szerzője mindenesetre a homogén fázisban lejátszódó redukciót tartalmazó mechanizmust sokkal valószínűbbnek tartja.

A leírtak alapján a legcélszerűbb módosítás a kísérleti körülményeken az, ha a redukciót tetrabutilammónium jelenléte nélkül végezzük, és csak ezután adjuk hozzá az elegyhez a vezetősót. A redukció előtt pedig a rézkomplexet nem szabad kevertetni az alkoxiddal hosszú ideig. A szintézisek elején tehát a cellába mértem a bázist és a diboránt, majd ezt nitrogén alatt szonikáltam az oldószerben. Ehhez hozzáadtam a katalizátort gyors kevertetés mellett, majd 5 perc után hozzáadtam a vezetősót az oldószerben oldva. A kísérletet ennek megfelelően elvégezve frissen készített katalizátorból 2,5 mol % -kal és -1 mA -rel 76 % -os hozamot kaptam, ami a legutóbbi 57 % -hoz képest jelentős növekedés. A rézkomplex készítése során a hosszú kevertetést felváltottam szonikálással, így a komplex elkészítéséhez szükséges időt egy napról két órára sikerült rövidíteni. A redukcióhoz bemért oldószer térfogata ebben az esetben 1,0 ml volt. Így azt is látjuk, hogy a 4.16. ábrán látható korábbi kísérleteben a hozamnövekedést nem a redukciós elegy térfogatának 1,0 ml-ről 0,75 ml-re történő csökkentése okozta. Azokban a kísérletekben tehát vagy a katalizátor előkeverési idejének változtatása különbözött, vagy pedig a katalizátor frissessége volt a hozamot befolyásoló tényező.

4.3.3. A katalitikus ciklusban résztvevő részecskék azonosítása

A katalizátorfejlesztés és a reakciómechanizmus vizsgálatának kulcskérdése, hogy a réz a reakció közben milyen vegyületeként vesz részt a katalitikus ciklusban és végzi el a borilezést. Ebben a fejezetben ezért arra kerestem a választ, hogy a reakcióelegyekben a rézkatalizátor milyen formákban van jelen. A rendelkezésre álló kísérleti módszerek legjavával ezeket az oldatokat nehezen lehet vizsgálni. A nanorészecskék és a rájuk adszorbeált anyagok általában nem NMR aktívak. IR-spektroszkópiával a réz különböző oxidjait nem tudtam vizsgálni, mivel a rácsrezgések a rendelkezésre álló méréstartományon kívül, 650 cm^{-1} alatt adnak jelet. Az elsődleges vizsgálati módszer, amely közvetlenül a réz különböző állapotairól szolgáltatott információt a közeli uv-látható abszorpció spektroszkópia volt.

A réz nanorészecskék uv-látható abszorpció spektrumára a réz plazmon sávjának elnyelése jellemző kb. 550 nm és 600 nm között [80]. A spektrumokon elnyelést ebben a tartományban azonban nem tapasztaltam, így valószínű, hogy a réz valamilyen pozitív oxidációs számú vegyület formájában van jelen. A réz oxidjai félvezetők, így a méréseket is ennek megfelelően értékeltem ki. A redukált katalizátor vizsgálatához közeli uv – látható spektroszkópiás méréseket végeztem és a spektrumokból Tauc-diagramokat szerkesztettem [81]. Ezeken a diagramokon az abszorbancia és a fotonenergia szorzatának n -edik hatványa kerül ábrázolásra a fotonenergia függvényében.

A diagramokon a lineáris szakaszra egyenest illesztve meghatározható a félvezetők holsávja. Egy holsáv az átmenet szerint lehet direkt vagy indirekt. A direkt átmenet esetében a gerjesztéshez elegendő egy foton elnyelése. Indirekt átmenet gerjesztéséhez azonban szükséges egy fonon elnyelése is. A fononok az IR spektroszkópiával vizsgálható, anyagban propagálódó rácsrezgések kvázirészecskéi. Indirekt átmenet esetében tehát fényelnyelésen túl egy az anyagban propagálódó rácsrezgés is elnyelődik. A holsáv értékét a Tauc-diagramok lineáris szakaszára illesztett egyenes és az abszcissa metszéspontjában leolvasott foton energia adja meg. A holsáv meghatározását egyenlet formájában a következőként írhatjuk fel:

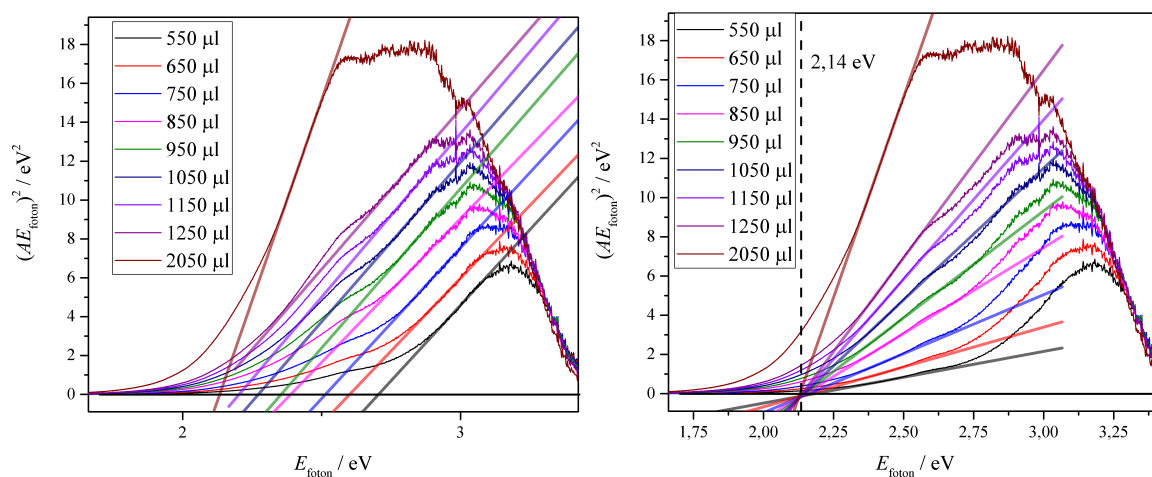
$$(AE_{\text{foton}})^n = B(E_{\text{foton}} - E_{\text{bg}}) \quad (4.2)$$

Az egyenletben A az abszorbancia, B egy illesztéshez használt paraméter, E_{foton} a fény energiája adott hullámhosszon, E_{bg} pedig a holsáv energiája. Az egyenletben $n = 2$ direkt megengedett átmenetre, illetve $n = 0,5$ indirekt megengedett átmenetre.

Az átmenet típusát sok cikkben úgy határozzák meg, hogy megnézik, milyen n értéknél illeszkedik legjobban az egyenes [82]. Ezt azonban nem tartottam pontosnak, mivel a legtöbb esetben minden n érték esetén található egy egyenest leíró szakasz a görbéken. Az átmenet típusát emiatt nagyon gyakran befolyásolja a kapni kívánt eredmény, a töltésátlépési tényező Tafel-görbékből történő meghatározásához hasonlóan. A réz(I), réz(II) és oxigén három különböző sztöchiometriával jellemezhető fázist alkot: Cu_2O -t, Cu_4O_3 -et és CuO -t [83] [84]. Mindhárom anyag p-típusú félvezető. A dolgozatban az átmeneteket direkt átmeneteknek tekintettem, mivel az irodalom alapján a Cu_2O -ra és a CuO -ra is az a legjellemzőbb [85] [86]. A paramelakonit (Cu_4O_3) esetében nincs elegendő adat az átmenet jellegének meghatározására [87], de valószínűbb, hogy a mért átmenetek közül a direkt átmenet okozza az elnyelés legjavát [84]. Mindhárom rézoxidra ismertek az indirekt átmenetek energiái is [84]. Mivel a fényelnyeléshez indirekt átmenetek esetében fonon elnyelése – azaz a rácsrezgések gerjesztése, vagy relaxációja – is szükséges, jellemzően a fényelnyelést nem ezek az átmenetek dominálják.

A Tauc-diagramok alkalmazásának kritikus pontja a diszperziók vizsgálata volt. A hagyományos módszerben vékony félvezetőfilmeket választanak le a méréshez, és a homogén film fényelnyelését vizsgálják. Ettől függetlenül oldatokban is meghatározható nanorészecskék holsávja [88]. Az oldatokban az extinkció egy része fényszórásnak köszönhető. A fényszórás okozta hiba nagy szemcseméretű ón-dioxid diszperziók esetében jelentős hibát okoz. A szerzők a cikkben a mért holsáv változását az abszorpció együttható nemlineáris koncentrációfüggésével magyarázták, de ez inkonzisztens magyarázat, hiszen a 4.2. egyenletet egy nemlineáris függvénnyel szorozva ugyanazon E_{foton} értéknél lesz zérushelye. A kísérletből kapott holsáv értékek a minta hígításával egyre közelebb voltak az irodalmi értékekhez. Ezek alapján ez a módszere híg oldatokra alkalmazható jól. A

dolgozatban bemutatott kísérletekben használt oldatok ránézésre teljesen homogénnek látszottak, ezért feltételeztem, hogy a szórás az extinkció hullámhossz függését nem befolyásolja jelentősen. Az ón-dioxidos példában az oldatok ránézésre is inhomogének voltak. A feltételezést egy doktori disszertáció alapján készített internetes honlap kalkulátora 50 nm alatti CuO szemcsék esetében alátámasztotta [89]. A preparatív kísérletek során valamennyi lítium-hidroxid csapadék formájában kiválik és növeli a turbiditást. A mérések során az alkoxid- és diboránkoncentráció emiatt rendszerint kb. négyszer-ötször kisebb volt, mint a preparatív kísérletekben. Rögzítettem a mérések előtt elnyelési spektrumot kizárólag B₂pin₂ és lítium-*terc*butoxid oldatában. A lítium-hidroxid és egyéb csapadék jelenléte a tesztmérések alapján nem okozott jelentős extinkciót. A spektrumok elemzéséből kapott eredmények a többi kísérlet alapján is helyesnek tűntek. Az abszorbancia ezért a méréseknél közvetlenül a beérkező és távozó fény intenzitásából lett számolva. A mérések során az abszorbanciát nem normáltam a koncentrációra és az úthosszra, mivel az illesztett egyenes abszcisszában vett metszéspontját ezeknek kémiai változás hiányában nem lenne szabad befolyásolnia a 4.2. egyenlet szerint.



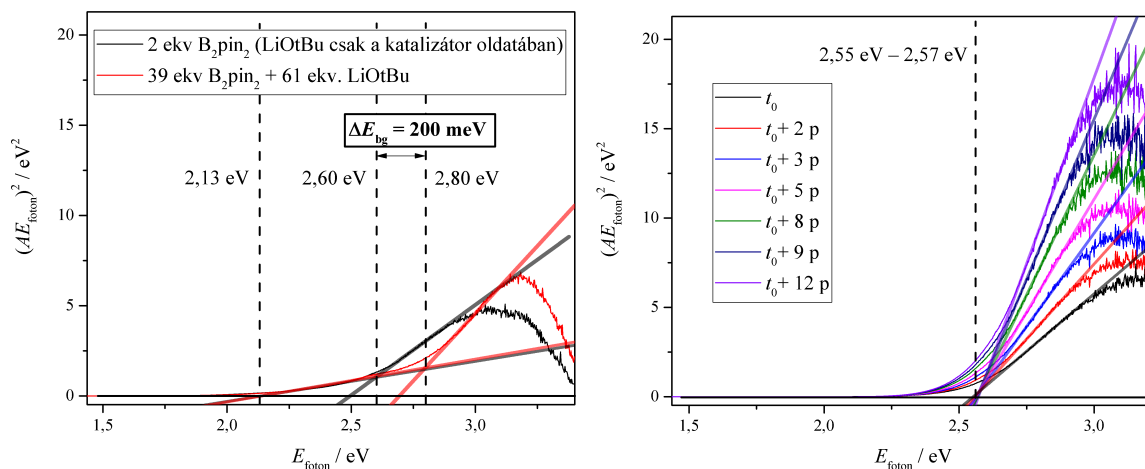
4.18. ábra. A redukált katalizátor közeli uv – látható tartományon mért spektrumaiból szerkesztett Tauc-diagramok.

Elsőként dioxán/DMF 4:1-ben szonikáltam lítium-*terc*butoxidot és B₂pin₂-t, ahogyan egy szintézis elején is tenném. Az oldathoz részletekben katalizátoroldatot adtam, majd minden részlet hozzáadása után felvettem egy spektrumot. A Tauc-diagramok a 4.18. ábra baloldali grafikonján láthatók. A diagramokon nem látható a réz nanorészecskékre jellemző plazmon sáv [80], de megfigyelhető két egyenes szakasz is. Ezek közül a kisebb fotonenergiához tartozó szakaszra illesztett egyenesek metszik egymást egy pontban, így a direkt holtáv megengedett átmenetére 2,14 eV adódik. Ez a réz(I)-oxid holtávjával egyezik meg [90]. A réz-boril komplex bomlásával keletkező réz tehát a nyomnyi oldott oxigén, vagy egyéb oxidálószer hatására réz(I)-oxiddá alakul.

Egy külön kísérletben egy előre elkészített redukált katalizátor oldatot adagoltam tiszta dioxán/DMF 4:1 oldószerkeverékhez. Követve az abszorbanciát 2,58 eV-nál azt tapasztaltam, hogy az abszorbancia a hozzáadott réz mennyiségével lineárisan növekedett és a holtáv sem változott meg. Ezek alapján a korábbi mérésekben a második fázis holtávjának változása és az abszorbancia nemlineáris növekedése a hozzáadott réz mennyiségével a szemcseméret egyértelmű változására utal. A mérések alapján ez a reaktivitást jelentősen befolyásolhatja, hiszen a második fázis holtávja 2,85 eV-ról 2,7 eV-ra esett, ami jelentős különbség.

A katalizátor redukcióját elvégeztem sokkal hígabb B₂pin₂ oldatban is, hozzáadott bázis nélkül. A réz koncentrációja közel akkora volt, mint a korábbi mérésben. A kapott Tauc-diagram és összehasonlításképp a korábban tömény oldatban mért Tauc-diagram a 4.19. ábra baloldali grafikonján látható. A tömény és híg oldatok Tauc-diagramja között a második lineáris szakaszban volt egyedül

különbség, de abban jelentős: a második fázis holtsávja híg oldatban nem kevesebb, mint 250 meV-tal kisebb volt. Korábbi kísérletek rávilágítottak, hogy a gyorsan redukált katalizátorral kapunk nagyobb hozamot. Most már azt is tudjuk, hogy ez a második réztartalmú fázis szemcseméretével, és – lévén redox folyamat – valószínűleg holtsávjával függ össze.



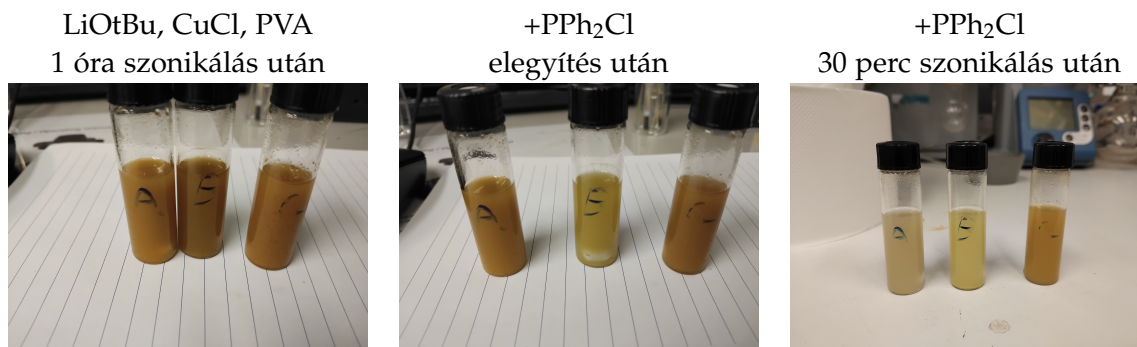
4.19. ábra. A baloldali ábrán a diborán és lítium-*terc*butoxid mennyiségének hatása a Tauc-diagramokra. A jobb oldali ábrán az NHPI észter hozzáadására kialakuló oldat spektrumai láthatók. A spektrumok egy hosszabb mérés során lettek rögzítve, amelyben az NHPI észtert kisebb adagokban adtam az oldathoz. t_0 az utolsó adag NHPI észter hozzáadásának idejét jelöli.

A katalizátorelegyhez ciklohexánsav NHPI észterét adva a réz(I)-oxid elnyelése eltűnik és egy 2,7 eV holtsávhoz tartozó anyag elnyelése kezd növekedni, ahogyan az a 4.19. ábra jobb oldali grafikonján látható. A levegőre és vízre nem érzékeny oxidációs terméket izolálni is lehet, ha a dioxán/DMF 4:1 oldathoz hexánt adunk és a csapadékot leszűrjük. NMR és IR-spektroszkópia alapján az anyag *terc*butoxidot és ciklohexanoátot tartalmaz. Az anyag a dioxán/DMF-oldatban hevítésre hamar fekete csapadéokra, valószínűleg CuO-ra bomlik. A reakciói és a levegőn való stabilitása alapján az anyag valószínűleg réz(II)-t tartalmaz. Az anyag kloriddal nem reagál, ezzel szemben a szabad kuprátok szerves oldószerben saját spektroszkópiás kísérletek alapján klorokomplexuszé alakulnak és természetesen vízben is elhidrolizálnak. A moláris tömege egy mol szerves anionra számolva 290 g mol^{-1} . 285 g mol^{-1} jön ki például úgy, ha a tapasztalati képlet a következőhöz hasonló: $Li_2(CuO)_7(OR)_2$. Az anyag valószínűleg egy CuO klaszter, amely felületén az anionok kovalens kötéssel, kupráthoz hasonlóan kapcsolódnak. A tény, hogy az anyag a szemcseméret növekedése nélkül kicsapható, homogénnek tűnő oldatot képez és még az NMR-ben is látszik, nagyon kis szemcseméretre utal. Az anyag kémiai oldódást demonstrált: hexánban, THF-ben és acetóban oldhatatlan volt, metanolban, vízben és DMSO-ban viszont az anyag jól oldódik. Éppen ezért igen meglepő a nagy stabilitás. Egy ilyen stabil, kis méretű, ráadásul a szintézis körülményeivel szabályozható holtsávú félvezető klaszter felhasználása roppant széleskörű lehet.

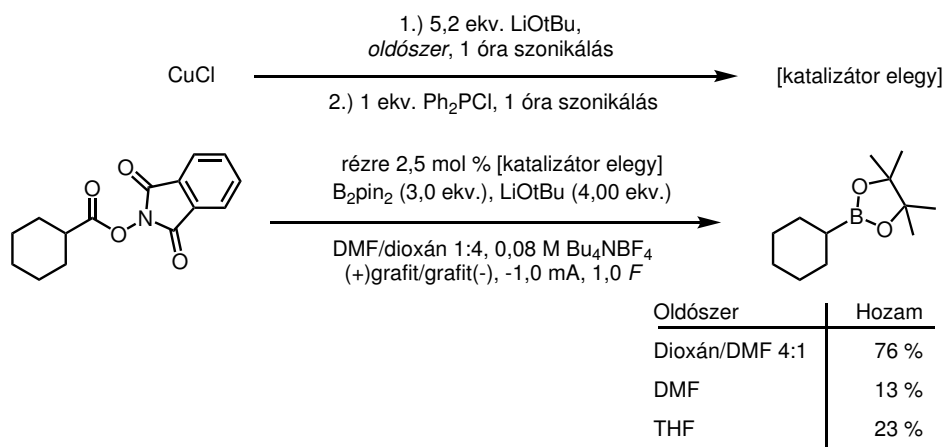
Az elképesztő stabilitás sajnos azt is jelenti, hogy a reakcióban ennek az anyagnak a keletkezésével a katalizátor kiesik a katalitikus ciklusból. Az NHPI észter fokozatos adagolása mellett ebből az anyagból kevés keletkezik, de az anyag ettől függetlenül felgyűlik a rendszerekben, főleg alacsony katalizátorkoncentrációnál. A lassú adagolásnak köszönhetően azonban ezek a réz(II)-oxidok kevésbé stabilak, mint amit korábban előállítottam, így a B_2pin_2 vissza tudja őket redukálni. Ehhez kísérleti tapasztalatok alapján sokszor órákra, vagy akár egy teljes éjszakára is szükség van. Jó esély van rá, hogy ez az anyag felelős az elektródra történő rézkiválásért is.

4.3.4. A katalizátor szintézise során lejátszódó folyamatok vizsgálata

a)



b)



4.20. ábra. a) A három képen a 4.16. ábrán látható III. katalizátor készítésének folyamata látható három különböző oldószerben. Az oldószer a három üvegcsében balról jobbra minden képen rendre: (A) DMF/dioxán 1:4, (B) THF, (C) DMF. b) A katalizátorok teszteléséhez használt reakció egyenlete, alatta a hozamokkal.

A hozam növeléséhez szerettem volna többet megtudni a katalizátorszintézis során végbemenő reakciókról is. Ezért a redukciós kísérletek eredményeinek tesztelésékor a szintézist nem csak dioxán/DMF 4:1-ben készített katalizátorral végeztem el. Két másik kísérletben leteszteltem THF-ben és tiszta DMF-ben készített katalizátorokat is. A reakciókat ettől függetlenül ugyanúgy dioxán/DMF 4:1-ben végeztem. Ezekben a reakciókban a hozam a korábban említett 76 % -hoz képest rendre 23 % és 13 % lett. A katalizátorkészítésnél tehát fontos, hogy mi az oldószer. Az oldószerhatást a katalizátorelegyek színe is illusztrálta. A 4.20. ábra bal felső képén a réz-kloridot és lítium-*terc*butoxidot tartalmazó reakcióelegyek láthatók a klórfoszfin hozzáadása előtt. Eddig a pontig minden elegy azonos színű, narancsbarna csapadékot tartalmazott. Érdekes, hogy THF-ben sem oldódott a narancssárga anyag, mivel a CuOtBu-nak THF-ben kitűnően oldódnia kellene [56].

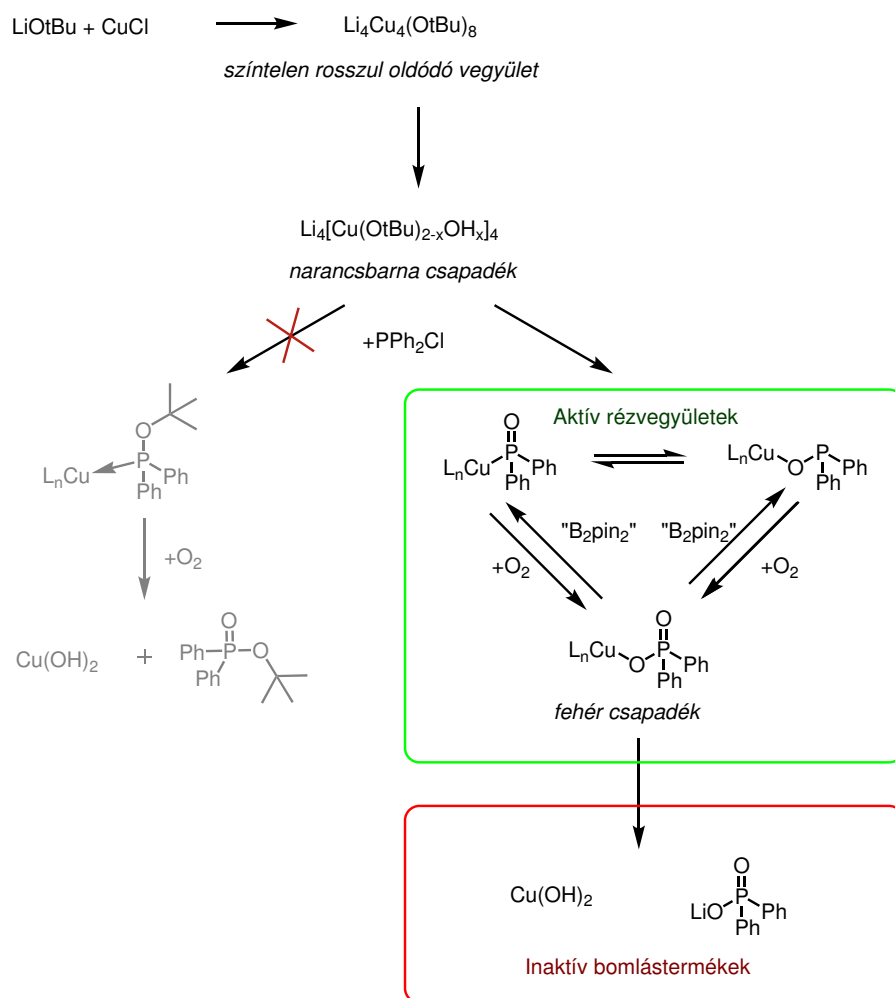
A THF-ben oldhatatlan narancsbarna vegyület összetételére egy 1994-ben megjelent cikk ad magyarázatot [91]. A cikkben bemutatnak egy THF-ben csak melegítés hatására oldódó, $\text{Li}_4\text{Cu}_4(\text{OtBu})_8$ összegképletű vegyes alkoxidot. Ez a vegyület újakristályosítva szintelen. A THF-ben jobban oldódó *terc*-heptoxid származék víz hozzáadására azonban narancsbarna színű oxiddá hidrolizál. Korábban ugyanezzel a THF-fel, réz-kloriddal és lítium-*terc*butoxiddal sikerült mustársárga színű oldott réz-*terc*butoxidot előállítani, tehát túl sok víz nem lehet jelen az elegyben. A réz-alkoxid hidrolízisével keletkező narancsbarnabarna anyag szerkezetét a szerzők nem azonosították. A vegyület hőbontásával

LiCuO, Cu₂O és fém réz keletkezett.

A hidrolizált narancsbarna réz-alkoxid és difenil-klórfoszfin reakcióját dioxán/DMF 4:1-ben, THF-ben és DMF-ben képeken is megörökítettem. A reakcióelegyekről a klórfoszfin hozzáadása után néhány perccel, illetve 30 perc szonikálás után készült képek a 4.20. ábrán láthatók. A dioxán/DMF 4:1-ben végzett reakcióban 30 perc szonikálás után az elegyben jelenlévő csapadék színe halványsárga lett. A későbbi kísérletek alapján a katalizátor szűrletében van a katalizátor, tehát a réz többsége színtelen, oldódó rézvegyületté alakul. A vegyület leszűrt oldatát levegőre helyezve 20 másodpercen belül fehér csapadékot kapunk, ami csak órák alatt kezd lassan kékülni. A hidrolizált alkoxid és a difenil-klórfoszfin közötti reakció sebessége jelentős oldószerfüggést mutat. THF-ben például a reakció gyorsabb, 10-15 perc alatt végbe megy. Tiszta DMF-ben ezzel szemben az oldat nem színtelenedik el sem a szonikálás alatt, sem pedig 60 °C-on egy hétig történő kevertetés alatt. Ehelyett napokkal később különálló vörös csapadék jelenik meg a finom szemcsés, kiindulási állapothoz képest jóval barnább csapadék mellett. Az elegy kevertetésének szüneteltetése után egy harmadik, fehér csapadékból álló réteg is megjelenik az oldatban. Trialkil-foszfitok a narancsbarna anyaggal – ugyan sokkal lassabban, néhány óra szonikálás után – de szintén reagálnak. A reakciót ebben az esetben is a sötét szín eltűnése jelzi.

A hidrolizált réz-alkoxid foszfin-kloriddal történő reakciója valószínűleg a foszfinon történő szubsztitúción keresztül játszódik le. A szubsztitúcióval keletkező termék szerkezete sokféle lehet, a foszfor-klorid a réz-hidroxiddal és a réz-*terc*butoxiddal is reagálhat. Ekkor a 4.21. ábrán látható két reakcióúton réz-foszfinit és *terc*butil-foszfinit is keletkezhet. A réz foszfinit az oxigénhez kötő csoport hiányában nem tud foszfin-oxiddá izomerizálni, viszont a hasonló vegyületek jellemzően egyensúlyt tartanak a foszforil-rézzel és más koordinációs izomerekkel is. A komplexek oldatának levegőre helyezésével keletkező fehér csapadék szintén kizár néhány vegyületet. A réz oxidációjával oxidok és alkoxidok keletkeznének, ezek közül viszont mindegyik színe jellegzetes és nem fehér. A ligandum oxidációja hasonló érvelés alapján nem jelentheti a komplex disszociációját sem, mivel akkor is színes vegyületek keletkezését várnánk. Erre utal az is, hogy a katalizátort 15 percig levegőn hagyva, majd elvégezve a szintézist a hozam 60 % marad, hiába megy végbe az oxidáció.

Ezek alapján a legvalószínűbbnek azt tartom, hogy a katalizátor oxidációja során valamilyen réz(I)-difenilfoszfinát – vagy más szakterület nevezéktana alapján hipofoszfit – keletkezik, amelyet a reakció előtt a B₂pin₂ visszaredukál. Ha ligandum *terc*butil-difenilfoszfinit lenne, oxidációval O-*terc*butil-foszfinátnak kellene keletkeznie, ami jellemzően nem koordinál jól fémekhez. Ezek alapján valószínűbb, hogy a többségében keletkező speciesz a difenil-foszfinoxid-réz komplex.

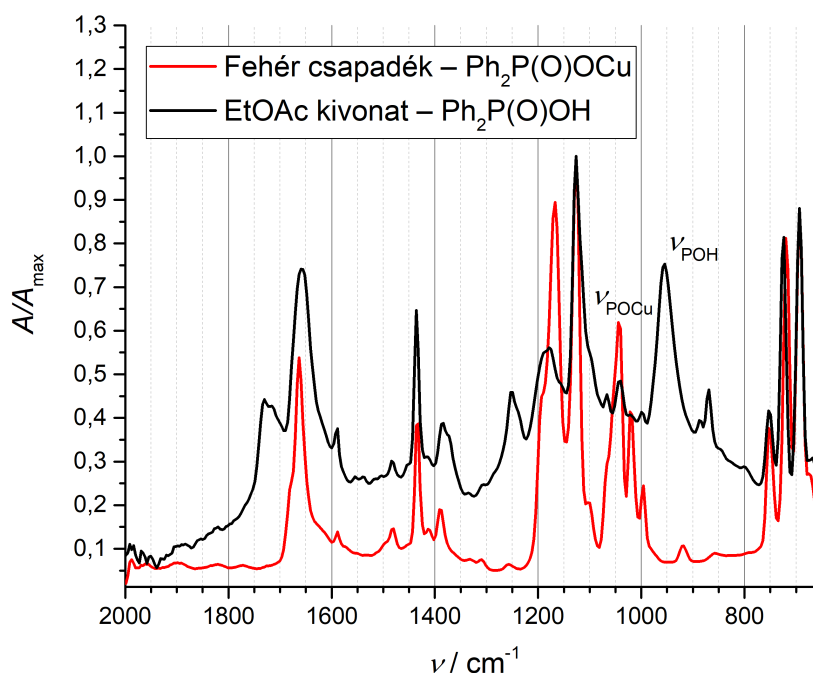


4.21. ábra. A katalizátorszintézis során lejátszódó lehetséges kémiai reakciók a kísérleti megfigyelések alapján.

A katalizátor szerkezetével kapcsolatos feltételezéseket IR-spektroszkópia segítségével igazoltam. A réz-difenil-foszfínátot a belőle keletkező savval együtt sikerült is izolálni. Mint kiderült mindkettő levegőn, szárazon stabil vegyület. A réz-difenilfoszfín komplex oldatbeli szerkezetére NMR- és IR-spektroszkópiás vizsgálatok alapján tettem javaslatot.

Az első mérés célja a víz és levegő hatására keletkező difenilfoszfínsav azonosítása volt. Elsőként a dioxán/DMF 4:1-ben a 4.20. ábra alapján végzett katalizátorszintézis után kapott katalizátorelegyet vízhez adtam, 0,1 mol dm⁻³ koncentrációjú kénsavval savasítottam, majd etil-acetáttal extraháltam. Az oldat pH-ja indikátorpapír alapján kb. 3 volt az extrahálásakor. Az etil-acetát oldatot GC-MS-sel vizsgálva nem látszódott semmilyen illékony anyag. Az oldatot az IR-abszorpciós készülék ATR mérőfejére szárítva a 4.22. ábrán fekete színnel látható spektrumot sikerült rögzíteni. Ez alapján az oldat difenil-foszfínsavat, illetve kevés DMF-et tartalmazott. A 4.21 ábrán szereplő difenil-foszfínát – vagy az oldat savanyítása után difenil-foszforsav – mint inaktív bomlástermékként történő keletkezése tehát bizonyításra került.

A következő kísérletben a réz(I)-difenilfoszfínát szerkezetét igyekeztem igazolni. Ehhez a katalizátorelegyet nitrogén alatt vattán szűrtem, majd a szűrletének egy részét levegőn az ATR mérőfejre cseppentettem. A fehér csapadék megjelenése után a dioxánt hagytam elpárologni, majd a DMF-et óvatosan háromszor egy csepp acetonnal kimostam a csapadékról. Az aceton szárítása után a 4.22. ábrán pirossal látható spektrumot mértem. A pirossal ábrázolt új spektrum és a difenil-



4.22. ábra. Az ábrán fekete színnel a levegőn vízzel hígított katalizátorelegy etil-acetátos kivonatának IR-spektruma látható. Ebben a spektrumban a difenil-hipofoszforsav jelein kívül a DMF rezgései is látszanak. Pirossal a katalizátorelegy szűrletében levegőn megjelenő fehér anyag IR-spektruma látható. Az abszorbaniciákat a nagy intenzitáskülönbségek miatt a maximumokra normálva tüntettem fel.

foszfinsav feketével ábrázolt spektruma között a legszembevetőbb különbség az, hogy a 966 cm^{-1} -nél a csúcs eltűnt, és helyette egy nagy csúcshármas jelent meg 1048 cm^{-1} és 999 cm^{-1} között. A 966 cm^{-1} -nél látható csúcs a P–O nyújtáshoz tartozik [92]. A szétvált csúcshármas általában fémdifenilfoszfinátok spektrumára jellemző [93]. Kifejezetten hasonlít a mért spektrumhoz például az alumínium-difenilfoszfinát spektruma [94]. Ezek alapján a katalizátorból oxigén hatására keletkező réz(I)-difenilfoszfinát szerkezetét bizonyítottam láttam.

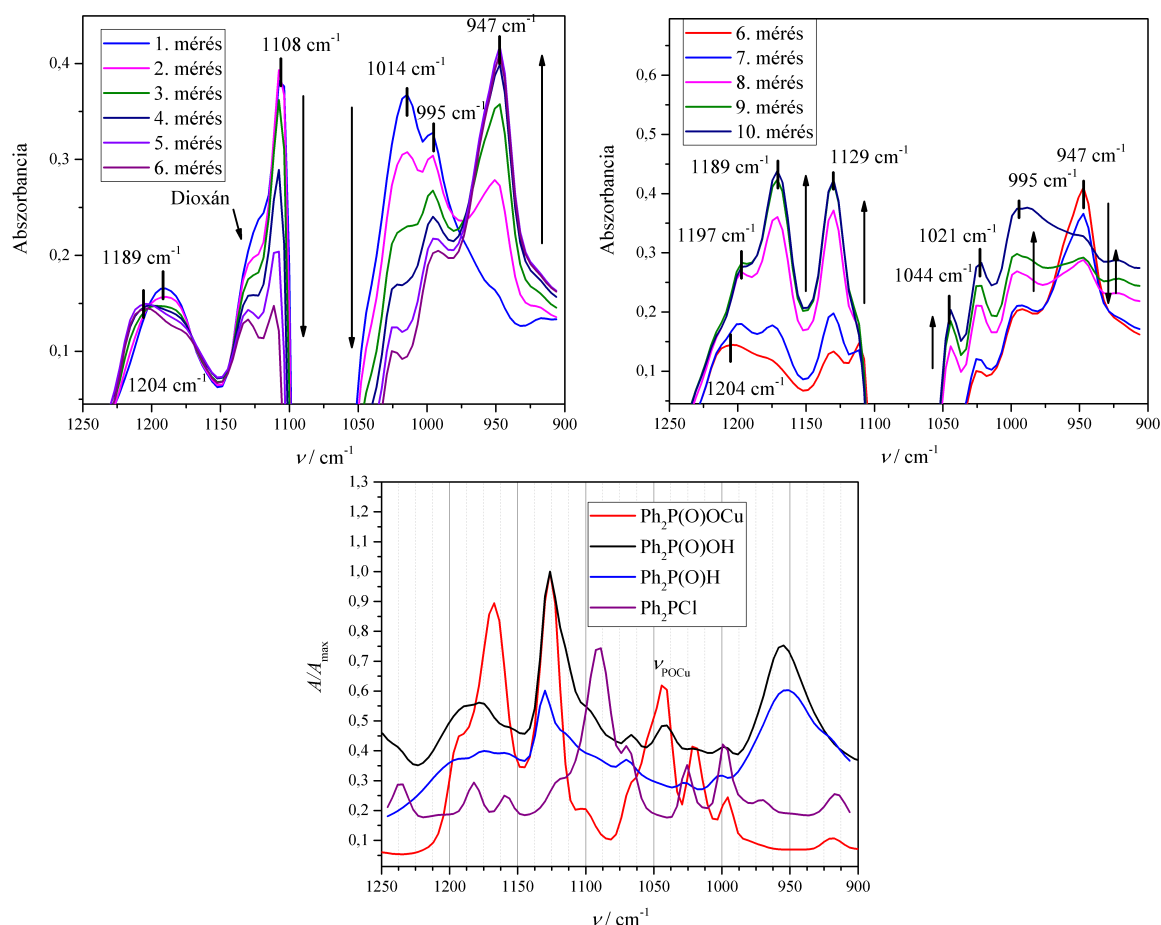
A 4.22. ábrán a sav spektrumában a P=O nyújtás 1186 cm^{-1} -nél és 1126 cm^{-1} -nél van [93]. A piros színű spektrumban az első P=O csúcs eltolódott 1170 cm^{-1} -hez. A hipofoszfitekban a szabad P=O csúcs 1240 cm^{-1} körül szokott lenni [94]. A foszforsavban valószínűleg azért van a P=O csúcs 1186 cm^{-1} -nél, mert az oxigén hidrogénkötésben vesz részt. A csúcs 1252 cm^{-1} -nél a difenilfoszfinsav spektrumában a DMF-hez tartozik, valójában nincs az anyagban szabad P=O kötés. A réz-difenilfoszfinátban az eltolódás alapján szintén koordinál az oxigén nemkötő elektronpárja, feltehetően a rézhez. A réz-foszfinát P=O csúcsának van egy válla is, 1190 cm^{-1} körül. Ez valószínűleg a jelenlévő vízzel hidrogénkötést létesítő P=O jele. Ezt erősíti meg a csúcs 1667 cm^{-1} -nél, ami jellemzően a víz ollózásához tartozik, és foszfinát sók IR-spektrumában általában nincs jelen. A fehér csapadék tehát ezek alapján biztosan réz(I)-difenilfoszfinát.

Mivel a réz(I)-difenilfoszfinát a katalizátor oxidációjával keletkezik, adódik, hogy az oldatban lévő katalizátornak is szekunder foszfin-oxid komplexnek kell lennie. Ezek alapján a katalizátor feltételezett összetétele akár már most bizonyítottan mondható. Szerettem volna ettől függetlenül teljes bizonyossággal meggyőződni a katalizátor mivoltáról és javaslatot tenni a komplex szerkezetére is.

Ehhez a kutatást NMR spektroszkopiás mérésekkel folytattam. A katalizátoroldat di-oxán/DMF/DMSO- d_6 4:1:1-ben mért NMR spektrumában 3 jel található: egy 15 ppm -nél, egy 63 ppm -nél és egy a zajból épp kilátszó, de szélesebb jel 67 ppm -nél. Ezek alapján a katalizátor foszfor

jele 63 ppm-nél van. A kis intenzitású jel a zajban jelölhet egy másik rézspeciest is. A 15 ppm-nél látható jel valószínűleg a difenil-foszfinoxid. Ha a katalizátoroldathoz kevés jégecetet adtam, 21 és 18 ppm-nél azonos intenzitású jelek jelentek meg. Ezen kívül egy kis csúcs látható volt 17 ppm-nél is. A foszfor-hidrogén csatolási állandók értéke kb. 500 Hz, így valószínűleg az azonos intenzitású jelek egymáshoz közel a hidrogénnel történő csatolás miatt tapasztalhatók [95]. Ha Ph_2PCl -t hagytam hidrolizálni ugyanezen oldószerben, akkor is három csúcs volt látható a spektrumon. Ebből a két legnagyobb 16 ppm-nél és 19 ppm-nél azonos intenzitású volt. A két jel az alapján is a P–H csatolásnak köszönhető, hogy gázkromatográfiával csak difenilfoszfin oxid volt kimutatható. A hidrolizált Ph_2PCl oldatában a harmadik apró jel 24 ppm-nél a difenilfoszfinsavhoz tartozott. Az ecetsavas oldathoz viszonyítva a jelek kissé más eltolódásnál jelentkeztek. Ecetsav hozzáadására a trifenilfoszfin-oxid NMR jelei is eltolódik 25 ppm-ről 27 ppm-re, így ezt a pH hatásának tudtam be. Foszfinoxid komplexekben ezzel az irodalom alapján a réz nem hasítja fel a foszfor jelet [96]. A lúgos oldatokban a ligandum egy csúcsot adott, a félértékszélessége pedig kb. 0,2 ppm-ről kb. 0,5 ppm-re nőtt. A szerző véleménye szerint a P–H csatolás hiányát a gyors deutérium-prócióm csere okozza. Ezt a kiszélesedést alátámasztja. Ugyanakkor a csatolás hiányát a vegyület kvantitatív deuterálódása is magyarázhatná [97], mivel akkor kb. 0,16 ppm-es felhasadásra lehetne számítani. Ezt azonban a nagy mennyiségű deuterálatlan oldószer jelenléte miatt valószínűtlennek tartom.

Az NMR a korábbi eredmények fényében bizonyítja egy oldott foszfin komplex jelenlétét, de nem mond semmit az anyag szerkezetéről. A katalizátoroldatot emiatt következőként IR-spektroszkópiával vizsgáltam. A méréshez tiszta DMF-ben vettem fel háttérrel. A dioxán/DMF 4:1 oldatot felcseppentettem az ATR mérőfejre, majd megvártam ameddig a dioxán elpárolgott belőle. A párolgás közben és utána több mérést is készítettem. Lényeges elnyelések a spektrumban 900 cm^{-1} és 1200 cm^{-1} között látszottak. A spektrumok 900 cm^{-1} és 1200 cm^{-1} közötti tartománya a 4.23. ábra felső grafikonjain látható.



4.23. ábra. A felső két ábrán a katalizátoroldat IR-spektrumának 900 cm^{-1} és 1200 cm^{-1} közötti tartománya látható. Baloldalon a nitrogén alatt történő párolgás során végbemenő változásokat, jobboldalon pedig a minta levegőre helyezésekor bekövetkező változásokat szemléltető ábra látható. Az alsó ábra korábban mért referenciák spektrumait szemlélteti a vizsgált tartományon.

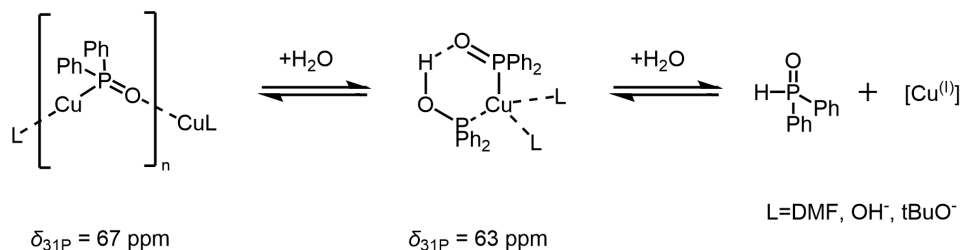
A spektrumok értelmezéshez referenciaként néhány anyag spektrumát a 4.23. ábra alsó grafikonja mutatja. A foszfinoxidokra jellemző szubsztituensekkel csatolt $\text{P}=\text{O}$ nyújtások 1100 cm^{-1} és 1200 cm^{-1} között jelennek meg [98]. Ezeket a műszer felbontása miatt egy széles jelnek lehet látni. A másik nagy intenzitású csúcs 900 cm^{-1} és 1000 cm^{-1} között a $\text{P}-\text{H}$ kötés egyéb szubsztituensekkel csatolt síkon kívüli deformációja szokott lenni [98]. A szubsztituensektől függően ez a rezgés is adhat több kisebb jelet, ami a jelenleg mért spektrumok felbontásán egy széles jelnek látszik.

A párolgás során kezdetben 1189 cm^{-1} -nél és 1108 cm^{-1} -nél látható két jel lehet az, ami a $\text{P}=\text{O}$ kötéshez köthető. 1014 cm^{-1} -nél és 995 cm^{-1} -nél szintén megjelennek csúcsok. Az irodalomban az intenzív jeleket ebben a tartományban a fém-foszfin híd ligandumokkal [99] [100] [101], vagy a részlegesen deprotonált $[(\text{Ph}_2\text{PO})_2\text{H}]^-$ ligandumokkal asszociálták [102] [103]. A $[(\text{Ph}_2\text{PO})_2\text{H}]^-$ ligandumok jelei $1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ -között fordulnak elő. Ezen anyagok spektrumaiban található jel 1200 cm^{-1} -nél is [104]. Ami lényeges, hogy 970 cm^{-1} alatt egészen 800 cm^{-1} -ig nem látható jel. A spektrum az irodalomban leírt szabad $\text{P}-\text{OH}$ kötést tartalmazó difenilfoszfin oxid komplexek spektrumával [98] [105] [106] és a $\text{P}-\text{H}$ kötést tartalmazó komplexek spektrumával sem egyezik [107]. A vegyületben szabad $\text{P}-\text{OH}$ kötés és $\text{P}-\text{H}$ kötés tehát biztosan nincs jelen. A $\text{P}-\text{H}$ kötés hiányát az NMR spektrum is alátámasztja, hiszen nem látható a csatolás. A $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ kötések rezgése 900 cm^{-1} -nél várható, így annak a jelenlétét is ki lehet zárni [101]. A spektrumban kezdetben szintén található egy

jel 800 cm^{-1} -nél. Ez szintén utalhat a $[(\text{Ph}_2\text{PO})_2\text{H}]^-$ anionra. Található ezeken kívül több elnyelési csúcs is az $1400 - 1500\text{ cm}^{-1}$ közötti régióban, de ezeket a jeleket nehéz egyértelműen asszignálni molekularészletekhez. A P–Ph és a C–H kötések is adnak itt jelet.

A kezdetben megjelenő jelek várakozás során elkezdnek csökkenni, helyettük 947 cm^{-1} -nél és 1204 cm^{-1} -nél nőnek ki újabbak. A 947 cm^{-1} a foszfinoxid P–H kötésének megjelenésére utal. Ezek alapján a komplex várakozás során disszociál. A minta levegőre helyezése után a korábban réz-difenilfoszfinátként azonosított anyag jelei nőnek ki. Egy váll 947 cm^{-1} körül így is ott marad arra utalva, hogy van jelen szabad sav is a rendszerben.

A fokozatos hidrolízis alapján feltételezhető, hogy az elsőként mért vegyület egy $[(\text{Ph}_2\text{PO})_2\text{H}]^-$ aniont tartalmaz, ami fokozatosan tovább bomlik difenil-foszfinoxidra. Az arany, ezüst és platina esetében is ismertek difenil-foszfin és fémet 1:1 arányban tartalmazó vegyületek [108]. Az oldatban az NMR alapján két hasonló környezetű foszfort tartalmazó komplex is jelen van, mert 63 ppm -nél és 67 ppm -nél is volt jel. A jelek nem azonos intenzitásúak voltak, tehát nem egy komplexen belül van két fajta foszfor. Az arany és ezüst kémiai viselkedése, a réz oldódásához szükséges sztöchiometrikus foszfinoklorid és a spektroszkópiai mérések alapján a 4.24. ábrán látható komplexeket javasolom az oldatban előforduló katalizátorok szerkezetének. A szerkezetek megerősítéséhez érdemes lehet izotóphatást vizsgálni az IR-spektrumok esetében, valamint a molekulák IR-spektrumait elméleti kémiai számításokkal meghatározni. Ezek mellett célszerű lenne a méréseket megismételni egy olyan mérőfejjel, amely érzékenyebb a $2000\text{ cm}^{-1} - 3000\text{ cm}^{-1}$ közötti tartományban, hiszen akkor a P–O híd ligandum és a $[(\text{Ph}_2\text{PO})_2\text{H}]^-$ anion között nagyobb biztonsággal lehetne dönteni.



4.24. ábra. Az ábrán az oldatban előforduló rézkomplexek javasolt szerkezetei, a hozzájuk rendelt NMR jelek láthatók.

A ligandum disszociációja arra utal, hogy a szintetizált rézkomplex termodinamikailag nem stabil és lassan szobahőn is elbomlik szabad ligandumra és réz-oxidra. A tiszta DMF ezt a folyamatot gyorsíthatja, mivel a katalizátoroldatok dioxán/DMF 4:1-ben legalább egy hétig tárolhatók. Így érthető, hogy miért nem sikerült a reakció a tiszta DMF-ben szintetizált komplexszel: tiszta DMF-ben a katalizátor egyszerűen elbomlik, csak apoláris oldószerben stabil.

4.3.5. Rézkiválással kapcsolatos megfigyelések

Az új katalizátorral végzett reakciók hatékonyságát jelentősen rontotta, hogy a réz elektrolízis közben gyakran kivált a katódra, a reakcióban azt követően pedig az NHPI észter teljes mértékben melléktermékké alakult. Az ilyen kísérletekben végzett reakciókövetésre a 4.27. ábrán piros színnel látható hozam – konverzió grafikonok jellemzők: eleinte a hozam a hozzáadott NHPI észter mennyiségével arányosan nő, majd hirtelen a görbe meredeksége lecsökken. A reakciókövetés görbéje és a hirtelen színváltás arra utal, hogy a réz a reakcióidőhöz viszonyítva rövid idő alatt esik ki az oldatból. A rézkiválást az oldat színének változása is jelzi: a kísérlet közben ideális esetben piros, vagy barna színű oldat a réz kiválásakor halványsárga lesz. A rézkiválás jellemzőbb volt azokra a reakciókra, ahol régen készített katalizátorelegyet használtam. Kifejezetten érdekes, hogy amennyiben az adamantán NHPI észterét reagáltattam – a rossz hozam ellenére – csak nagyon ritka esetben tapasztaltam rézkiválást.



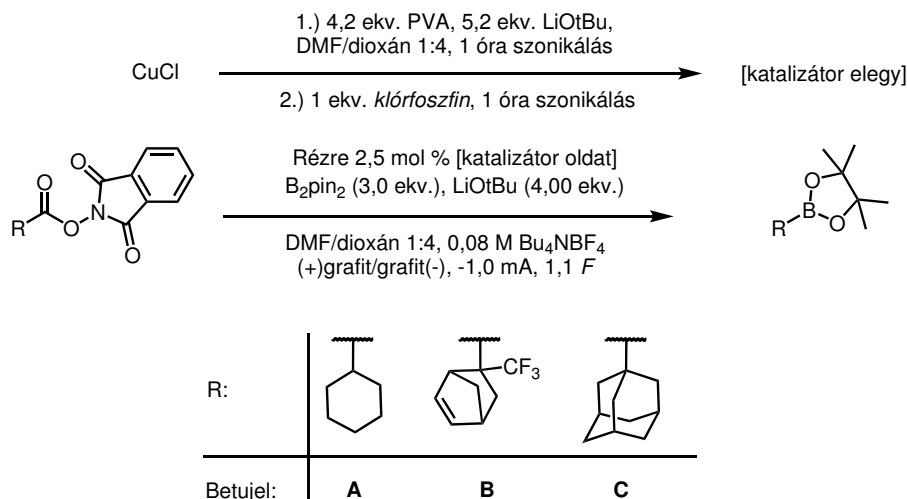
4.25. ábra. Katódra kivált réz egy rosszul sikerült kísérlet után.

A réz kiválása a katalizátor szerkezetének változtatásával hozható összefüggésbe, mivel a korábbi trifenil-foszfinos kísérletekben ilyet nem tapasztaltam. Ha a reakcióhoz egyszerre adjuk hozzá az összes NHPI észtert, tömbfázisban lejátszódó kémiai reakcióban hamar elreagál a 2,5 mol % katalizátor. A reakcióelegy ekkor halványsárga lesz. Ha ezt a kísérletet elektrolízis nélkül végezzük el, a reakció végén a barnászörös szín újra megjelenik. Ha elektrolízis közben az oldat sárgulását tapasztaljuk, az elektrolízis megállítását követően az oldat visszasötétedik, míg ha hagyjuk a reakciót tovább folytatódni, az elegy színe határozatlan ideig világossárga marad.

A tapasztalatok alapján miután az NHPI észter oxidálja a katalizátor redukált formáját, egy halványsárga, vagy szintelen köztitermék keletkezik. A köztitermék valószínűleg képes a katódra redukálódni, mivel NHPI észter hozzáadása és az oldat korai elszíntelenedése nélkül nem alakul ki rézbevonat a katódon. Trifenilfoszfint alkalmazó reakciókban a köztitermékek valószínűleg redukcióra nézve stabilabbak voltak, mint az új ligandumokkal.

4.3.6. A klórfoszfinok és a szubsztrátok hatása a reakcióra

A redukált katalizátor általános reaktivitásáról a szubsztrátok és klórfoszfinok változtatásával kívántam többet megtudni. A szubsztrátok közül a ciklohexánsav NHPI észterén túl a 4.26. ábrán látható trifluormetil-norbornénsav és az adamantánsav NHPI észtereivel kísérleteztem. Ligandum prekuzornak pedig a diciklohexil-klórfoszfin után kipróbáltam a diciklohexil- és a *di*tercbutil-klórfoszfin is. A szubsztrátokra a továbbiakban a 4.26. ábrán látható betűkkel hivatkoztam.



4.26. ábra. A klórfoszfinok és a szubsztrátok vizsgálatához használt reakciók. Legfelül a katalizátorszintézis, alatta a reakció egyenlete látható. Legalul a három vizsgált NHPI észter szerkezete látszik. Az elvégzett kísérleteket és eredményeiket a 4.1. és a 4.2. táblázat foglalja össze.

Klórfoszfin	Változás, vagy megjegyzés	Termelés az adott NHPI észterre		
		A	B	C
Ph ₂ PCl	–	66 %	10 %	91 %
Cy ₂ PCl	–	90 %	10 %	95 %
tBu ₂ PCl	–	78 %	18 %	78 %
Ph ₂ PCl	Minta 0,1 F-nél	1 %	2 %	29 %
Ph ₂ PCl	Minta a kísérlet végén	6 %	3 %	30 %
Ph ₂ PCl	Minimális mennyiségű vezetősóval	52 %	6 %	36 %

4.1. táblázat. A táblázatban bemutatott hozamokat a 4.26. ábrán látható reakcióból kaptam. A betűjelekkel hivatkozott NHPI észterek szerkezete szintén a 4.26. ábrán látható. A kísérletek során a három NHPI észterből egy közös oldatot készítettem és azt adagoltam az oldathoz.

Elsőként tekintsük azokat a kísérleteket, ahol a három különböző NHPI észtert a szintézis előtt összekevertem 1:1:1 arányban, és a szubsztrátok keverékét adagoltam a reakció közben. A három katalizátorral végzett reakcióban mindig volt legalább egy alkil-bórpínakolat, amelyeknek a hozama egészen jó volt. Ez arra utalt, hogy a réz reakciókban sokáig az oldatban maradt. A tBu₂PCl-t tartalmazó katalizátor 78 % -os hozama **A**-ra és **C**-re arra utal, hogy a katalizátor kivált az oldatból kicsivel a kísérlet vége előtt. Ettől függetlenül **B**-t így is ez a katalizátor borilezte a leghatékonyabban. Ennek megfelelően a különböző klórfoszfinokból készült komplexek reaktivására az alábbi sorrendet állíthatjuk fel: tBu₂PCl > Cy₂PCl > Ph₂PCl. Az NHPI észterek reaktivása a kísérletek alapján szintén rangsorolható, a sorrend **C** > **A** > **B**.

Egy kísérletet elvégeztem úgy is, hogy az NHPI észterek keverékét egyszerre adtam az elegyhez. Ebben a reakcióban egyedül C-t sikerült borilezni szignifikáns mértékben. Ez érdekes, mivel ez azt jelzi, hogy két szekunder vegyület között is jelentős a reaktivitásbeli különbség. Ha tehát a katalizátor a gyors adagolás miatt túlterhelt és a réz teljes mértékben réz(II)-formájában van jelen, akkor csak a legkedvezőbb szerkezetű vegyület alakul át. A reakcióban a 0,1 F töltés átfolyása után vett mintában gyakorlatilag az összes termék benne volt, illetve a tömegspektrumon nem látszott nyoma A és B kiindulási anyagnak. A kísérlet végén vett mintában az adamantán és más B-re jellemző melléktermékek mennyisége nőtt csak meg. Az oldat másnap reggelre visszabarnult, jelezve, hogy ebben az esetben a réz végig oldatban maradt. Az NHPI észterek terméké alakult része redukálódhatott az elektródon és homogén reakcióban is. Az biztos, hogy az NHPI észter hozzáadása után az elegy azonnal sárga lett, így legalább a termékek kis része homogén reakcióban redukálódott. A szelektivitást C borilezésére okozhatta C szelektív redukciója, vagy a C-ből keletkező gyök szelektív átalakítása. Mivel a mintavételig biztosan redukálódott az elegyhez adott A jelentős része is, de belőle termék nem keletkezett, a C-ből keletkező gyök rézre történő addícióját, vagy adszorpcióját tartom a szelektív elemi lépésnek. Ez a szelektivitás pedig nagy és kis redukált rézkoncentrációnál is fennmarad, hiszen a keletkezett termék a bemért katalizátor mennyiségének kb. négyszerese. A reakciót kipróbáltam kevesebb vezetősóval is. Ekkor a hozam mindhárom vegyületre nézve kisebb volt. A vezetősó mennyiségét ezért nem csökkentettem a további reakciókban.

Ha a 4.26. ábrán látható három NHPI észterrel külön-külön végezzük el a szintézist, mindhárom vegyület esetében rosszabb a hozam, mint amikor a három vegyületet egyszerre alakítottuk át. A rézkiválás ezekben a reakciókban sokkal gyakoribb probléma volt. A hozamok a Cy_2PCI -t és C-t, illetve a Ph_2PCI -t és A-t tartalmazó szintézisben nagyon rosszak lettek, mert a réz nagyon korán kivált az oldatból. Ettől a két kísérlettől eltekintve jellemzően 60 % és 80 % közötti hozamokat kaptam a hagyományos recept alapján végzett szintézisekben. Érdekes módon az adamantán NHPI észter elegyeiben végzett nyolc reakcióból mindössze egy esetben vált csak ki réz az elektródra. Az adamantán ez alapján valamilyen módon inhibíthatja a rézleválást.

Készítettem egy katalizátort PhPCI_2 -vel is. A katalizátorszintézis során sokkal hamarabb reagált a hidrolizált réz-alkoxid a diklórfoszfínnal, mint a korábban alkalmazott klórfoszfínok bármelyikével. A reakcióban C-t próbáltam átalakítani, a hozam 48 % lett. A katalizátor redukció után sokkal sötétebb volt a szokásosnál, barnásfekete árnyalatú. Ezek alapján a foszfínnak is jelentős hatása van a részecskék stabilitására. A diklórfoszfínból keletkező ligandum szerkezete a két klór miatt valamilyen hipofoszfít, vagy foszfónit észter lehet.

Klórfoszfin	NHPI észter	Változtatás, vagy megjegyzés	Hozam
Ph ₂ PCl	A	A réz hamar kivált az oldatból.	16 %
Ph ₂ PCl	A	Reakció a katalizátorelegy szűrletével.	60 %
Ph ₂ PCl	A	Reakció a katalizátorelegy csapadékával.	0 %
Ph ₂ PCl	B	Termelés 0,6 F-nél. ⁽¹⁾	8 %
Ph ₂ PCl	B	15 mol% réz, de kivált a réz a katódra	5 %
Ph ₂ PCl	B	30 mol % réz	13 %
Cy ₂ PCl	B	–	16 %
tBu ₂ PCl	B	–	10 %
Ph ₂ PCl	C	Termelés 0,6 F-nél. ⁽¹⁾	73 %
Ph ₂ PCl	C	PVA nélkül	74 %
Ph ₂ PCl	C	Kísérlet előtt 15 percig levegőn	61 %
Cy ₂ PCl	C	A réz hamar kivált az oldatból.	29 %
tBu ₂ PCl	C	–	65 %
PhPCl ₂	C	PVA nélkül	48 %

4.2. táblázat. A táblázatban bemutatott hozamokat a 4.26. ábrán látható reakcióból kaptam. A betűjelekkel hivatkozott NHPI észterek szerkezete szintén a 4.26. ábrán látható. Ezekben a reakciókban egyszerre egy NHPI észtert kíséreltem meg átalakítani.

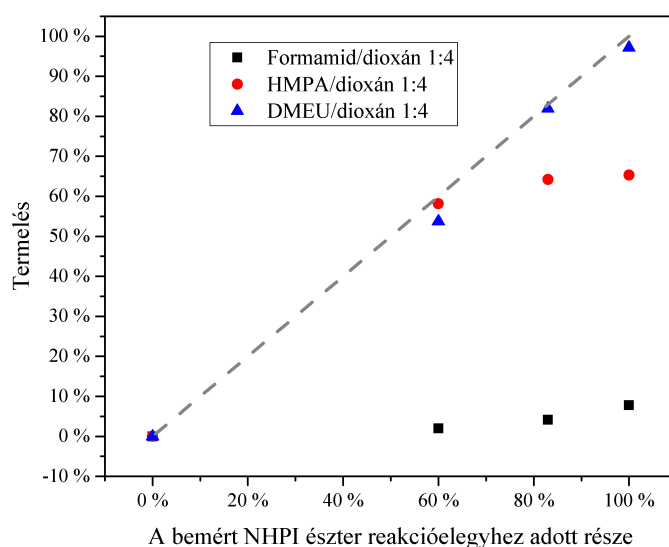
Az adamantán borilezését megpróbáltam a katalizátor mennyiségének növelésével is elvégezni. Végeztem egy kísérletet 15 mol % és 30 mol % difenil-klórfoszfinnal készült katalizátorral. A 15 mol % -os reakció volt az egyetlen adamantános reakció, amelyben réz vált ki. A gyökök rézzel történő reakciójának sebessége arányos a vörös színű rézklaszterek koncentrációjával, valamint a klaszterek felületén lévő aktív helyek számával. Ha a hozamot a gyökök rézzel történő reakciója határozza meg, akkor a célreakciók számának a katalizátor mennyiségének tízszeresével hasonló mértékben nőnie kellett volna. A hozam viszont nem nőtt érdemben, ezért ez alapján a kísérlet alapján – legalább adamantán esetében – nem a gyökök rézspecieszekkel történő reakciója a hozamot meghatározó lépés, hanem az alkilréz továbbalakulása.

A kísérletek alapján úgy tűnt, hogy a rézleválás nagyobb probléma mint azt korábban gondoltam. A reprodukálhatóság sokszor nem volt elég jó az adamantán nélküli kísérletek összehasonlításához. A rézleválásban nem látszott egyértelmű trend, de voltak feltételezéseim. A rézleválás a rendszerben kinetikailag gátolt. Grafiton úgy tűnik, adott körülmények között a réznek nagy túlfeszültség kell a leváláshoz. Kevés réz leválása után azonban már nem kell feltétlenül a grafitra redukálnia a réznek, a fém rézre is folytatódhat a leválás. Előfordulhat, hogy a korábbi kísérletekben megmaradt réz, ami polírozáskor néha a grafiton maradhatott, segítette a réz kiválását. A komplexátlatlan réz a korábbi CV mérések alapján könnyebben redukálódik ki, mint a komplexek.

A későbbiekben ezért a katalizátorhoz a rézre nézve 1 ekvivalens helyett 1,1 ekvivalens klórfoszfinat használtam. A kísérlet előkészítésén is változtattam, hogy kevesebb eséllyel maradjon réz a grafiton. A grafitot a további szintézisek előtt tömény salétromsavba helyeztem. Ettől a rézbevonat azonnal oxiddá alakul, amit könnyebb lecsiszolni és letörölni az elektródról. A grafit felülete így biztosan oxidált is lesz, így az NHPI észterek talán könnyebben tudják bepasziválni. Az oxidált felületű grafitra egyébként is jellemző a rosszabb katalitikus aktivitás. Remélhetőleg, ez a hatás rézleválás esetében jelentősebb, mint az NHPI észterek redukációjában. A kutatás következő részében ezen módosítások alkalmazásával végeztem el az oldószerfüggés vizsgálatát. Rézleválás alkalmanként az ezt követő kísérletekben is előfordult, de sokkal ritkább volt a korábbiaknál.

4.3.7. Az oldószer hatásának vizsgálata

Az irodalomban található cikkek alapján a B_2cat_2 és a B_2pin_2 reaktivitása is jelentős oldószerfüggést mutat. Jellemzően elektronpádonor oldószerekre, például amidokra van szükség a reakciók sikeres kivitelezéséhez. Az amidokkal és karbamidokkal elegyedő legkisebb relatív permittivitású oldószer a dioxán, ezért dolgoztam a munkám során olyan gyakran dioxánt tartalmazó elegyekkel. A kísérleteket az eddig alkalmazott DMF-et tartalmazó oldószerkeveréseken kívül elvégeztem a DMF-nél kationokat jobban szolvatáló oldószerek jelenlétében is. A kipróbált poláris oldószerek a dimetil-etilén-karbamid (DMEU), a hexametilén-foszforamid (HMPA) és a formamid voltak. A szintézisek során rézkiválás esetére reakció közben is vettem mintákat az oldatból. Így a hozamok vizsgálata során az oldószerhatást ténylegesen leíró, azonos rézkoncentrációra vonatkozó mennyiségeket tudtam összehasonlítani. A HMPA-t, a DMEU-t és a formamidot tartalmazó oldószerekben végzett reakciók hozam/konverzió grafikonjai a 4.27. ábrán láthatók. A szintézisekhez használt oldószerkeverégek és hozamok összefoglalva a 4.3. táblázatban találhatóak.



4.27. ábra. Az ábrán néhány a 4.3. táblázatban található oldószerkeverégekben végzett reakció hozam-konverzió görbéje látható. A pirossal jelölt pontok által mutatott letörő trend jellemző egy rézkiválással járó reakcióra.

Az oldószervizsgálatoknak köszönhetően az optimális körülményeket szekunder vegyületekre is sikerült megtalálni. A legjobb hozamot DMEU/dioxán 1:4 arányú elegyében értem el. Egyenáramú kísérletben ez 97 %, váltóárammal pedig 87 % volt. Ennél az oldószerkeverégnél rézkiválást egyelőre nem tapasztaltam, de a rendszer megbízhatóságáról további kísérletekkel meg kell majd győződni. A DMF lecserélése az elegy sűrűsödésének és megszilárdulásának problémáját is megoldotta, ugyanis DMF mentes reakciókban ezt a jelenséget egyáltalán nem tapasztaltam. A későbbiekben így a méretnövelés és a hosszabb reakcióidő alkalmazása is opcióvá válhat.

Az oldószerek hatását eredetileg több változós főkomponens analízissel terveztem végezni, de végül meglepően hatékonynak bizonyult a hozamok relatív permittivitás függvényében történő vizsgálata. A saját kísérletem adataival párhuzamosan elemeztem a Baran és munkatársai által publikált elektrokémiai borilezésről szóló [39], valamint az Aggarwal és munkatársai által publikált fotokémiai borilezésről szóló cikkben [9] található adatokat is. Az elemzéshez egy egyszerű, de az adott rendszerekre hatásos modellt alkalmaztam. A modellezéshez két párhuzamos folyamatként tekintet-

Oldószer	Változtatás, vagy megjegyzés	Hozam	
		Rézkiválás előtt	A kísérlet legvégén
DMF	–	50 %	50 %
DMF/dioxán 1:1	–	63 %	63 %
DMF/dioxán 1:4	–	68 %	68 %
formamid/dioxán 1:4	–	8 %	8 %
HMPA/dioxán 1:4	–	98 %	65 %
DMEU/dioxán 1:4	–	97 %	97 %
DMEU/dioxán 1:4	Váltóáram (0,19 mHz)	87 %	87 %
DMEU/dioxán 1:9	Váltóáram (0,19 mHz)	80 %	63 %
DMEU/dioxán 1:14	Váltóáram (0,19 mHz)	83 %	61 %

4.3. táblázat. A táblázatban különböző oldószerkeverégekben végzett reakciók hozama látható a rézkiválás előtt vett utolsó minta alapján és a reakció végén. Néhány kísérlet hozam–konverzió görbéje a 4.27. ábrán látható.

tem a termék keletkezéséért felelős, hasznos reakciót és az összes többi mellékreakciót. A hasznos reakció sebességét r_h , a mellékreakciók sebességét r_m jelöli. A hozamot – jelölje η – a hasznos reakció sebességének és a teljes reakció sebességének hányadosaként kapjuk.

$$\eta = \frac{r_h}{r_h + r_m} \quad (4.3)$$

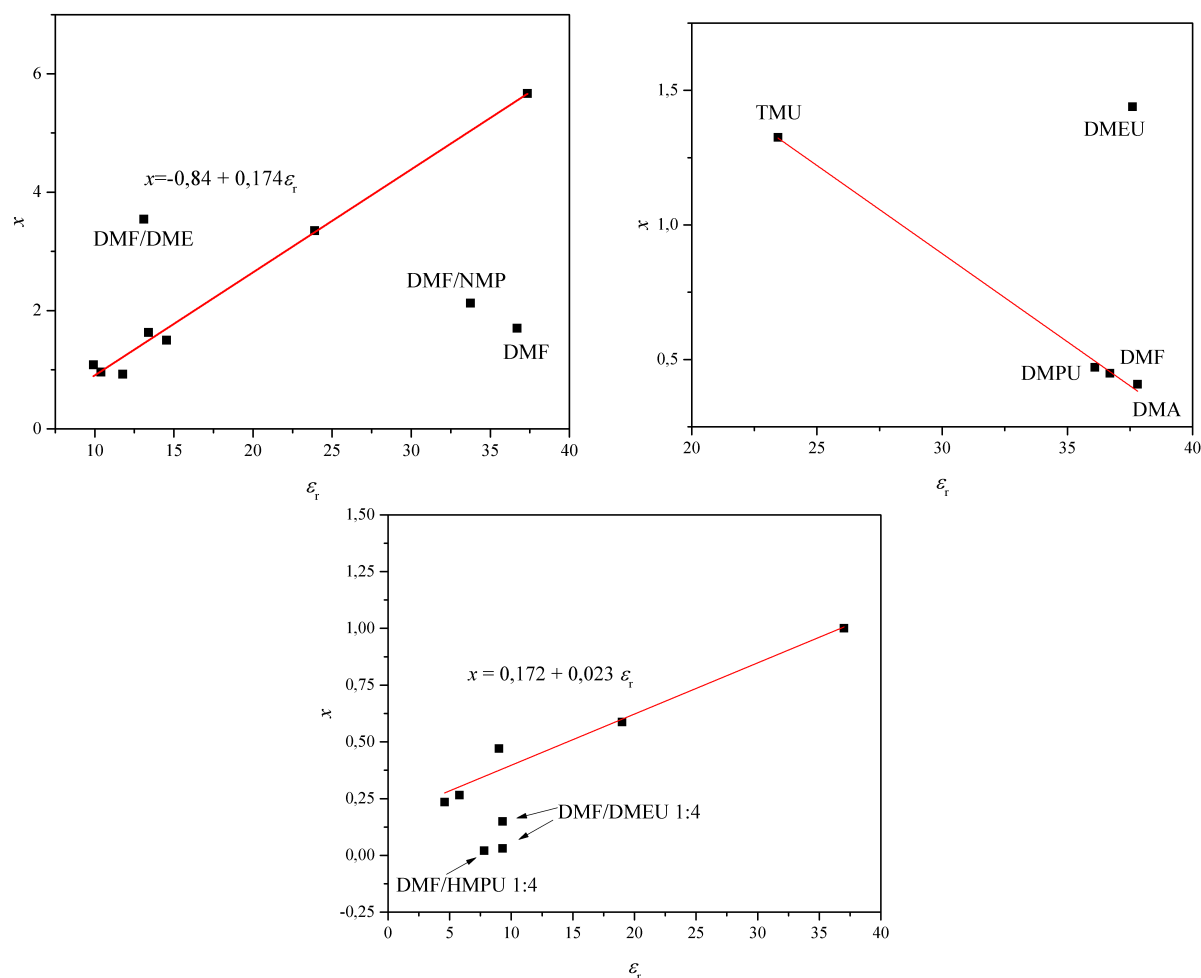
A mellékreakció sebességének és a hasznos reakció sebességének aránya – a továbbiakban $x = \frac{r_m}{r_h}$ – ekkor kifejezhető a hozammal:

$$x = \frac{1}{\eta} - 1 \quad (4.4)$$

A továbbiakban x permittivitásfüggését vizsgáltam. Az oldószerkeverégek relatív permittivitását (ϵ_r) a tiszta oldószerek permittivitásának súlyozott átlagával becsültem. Az elemzés során x -et ábrázoltam ϵ_r függvényében. x a reakciókban alapvetően a sebességi együtthatókat befolyásolja, így az $x(\epsilon_r)$ függvény akkor mutat szép tendenciákat, ha a mellékreakciót és a célreakciót is egy-egy reakciósebességekből képzett konstans definiálja. A legegyszerűbb és leggyakoribb esetben egy-egy sebességmeghatározó lépés jellemzi a cél és mellékreakció sebességét is, és az analízis elvégezhető.

A DMF-et tartalmazó oldószerkeverégekben B_2cat_2 -vel végzett elektrokémiai borilezés adatai a 4.28. ábra bal felső grafikonján láthatók. Az oldószerkeverégek közül a DMF/DCM, DMF/THF, DMF/acetone és DMF/acetonitril oldószerpárok nem adtak váratlan eredményt, mindegyik adatpont egy egyenesre esett. A DMF/DME oldószerpár a vártnál alacsonyabb hozamot eredményezett. Ez valószínűleg amiatt van, mert a DME az anódon oxidálódik és elreagál a B_2cat_2 -vel. Az NMP/DMF, illetve a tiszta DMF az illesztett egyenes alatt van. Ez arra utal, hogy vagy a célreakcióban, vagy pedig a mellékreakcióban mechanizmusváltás történik. Az elektronpárdonor oldószerre ezekben a reakciókban mindenképp szükség volt, acetonitrilben például a hozam 0 % volt.

Aggarwal és munkatársai a fotokémiai dekarboxilatív borilezést tiszta poláris oldószerekben optimalizálták. Az ebben a reakcióban tesztelt oldószerek diagramja a 4.28. ábra jobb felső grafikonján látható. Ebben az esetben a tiszta elektronpárdonor oldószerben végzett elektrokémiai reakcióhoz hasonlóan szintén pozitív permittivitástrend látszik. A DMEU-ban végzett reakció hozama kiugró pontot képezett. Ez előfordulhatott például rossz reaktánsoldhatóság, nemvárt kémiai reakció, vagy egyéb probléma miatt. Elektronpár donor oldószerek hiányában ez a reakció sem játszódott le.

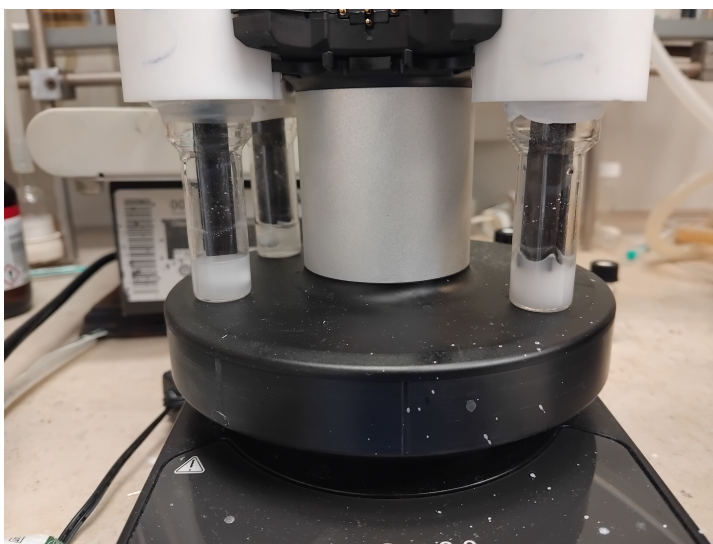


4.28. ábra. Az ábrán három $x - \epsilon_r$ grafikon látható. A bal felső görbe adatai Baran et al. elektrokémiai borilezéssel foglalkozó cikkéből [20], a jobb felső görbe adatai Aggarwal et al. fotokémiai borilezéssel foglalkozó cikkéből [9] gyűjtöttem ki. Az alsó görbén a 4.3. táblázatban látható saját adatokat ábrázoltam.

Ennek a sémának megfelelően vizsgáltam a saját kísérleteimet is. Az ábrázoláshoz a rézkiválás előtti hozamokat használtam fel. Ez az $x - \epsilon_r$ grafikon a 4.28. ábra alsó felén látható. A diagramról a formamidot tartalmazó elegy adatpontját a 8 %-os hozama miatt kihagytam. Az ábra a váltóárammal és egyenárammal végzett méréseket is tartalmazza. Emiatt a DMF/DMEU 1:4 kétszer szerepel, bár az ábrázolásmód robusztussága miatt a pontok még 10 % hozamkülönbséggel is szinte ugyanott helyezkednek el. A DMEU/dioxán 1:4 és a HMPA/dioxán 1:4 elegyek pontjait kivéve a többi adatpont egy egyenesre esik. Az egyenesnek része a hígabb DMEU/dioxán 1:9 és a DMEU/dioxán 1:14 is. Ennek megfelelően úgy tűnik, a DMEU alapvetően nem növeli a DMF-hez viszonyítva lényegesen a lítium-*terc*butoxiddal aktivált B_2pin_2 reaktivitását, még ha a hozamok nagyobbak is. A nagy hozamért híg DMEU oldatokban egyedül az alacsonyabb permittivitás a felelős. A DMEU/dioxán 1:4 és a HMPA/dioxán 1:4 elegyek oldataiban viszont történik valami, amit az anyagok erősebb kationszolvatáló képessége közvetlenül nem magyaráz.

A hozamokat a diboránt és *terc*butoxidot tartalmazó DMEU/dioxán 1:4 és HMPA/dioxán 1:4 elegyekről készült fényképek alapján lehet megmagyarázni. A kérdéses elegyek a 4.29. ábrán látható első két cellában foglalnak helyet. Összehasonlításképp a hátsó cellában lévő elegy néz ki úgy, ahogyan a reakcióelegyek általában szoktak. Az első két elegyben sokkal több fehér csapadék van jelen,

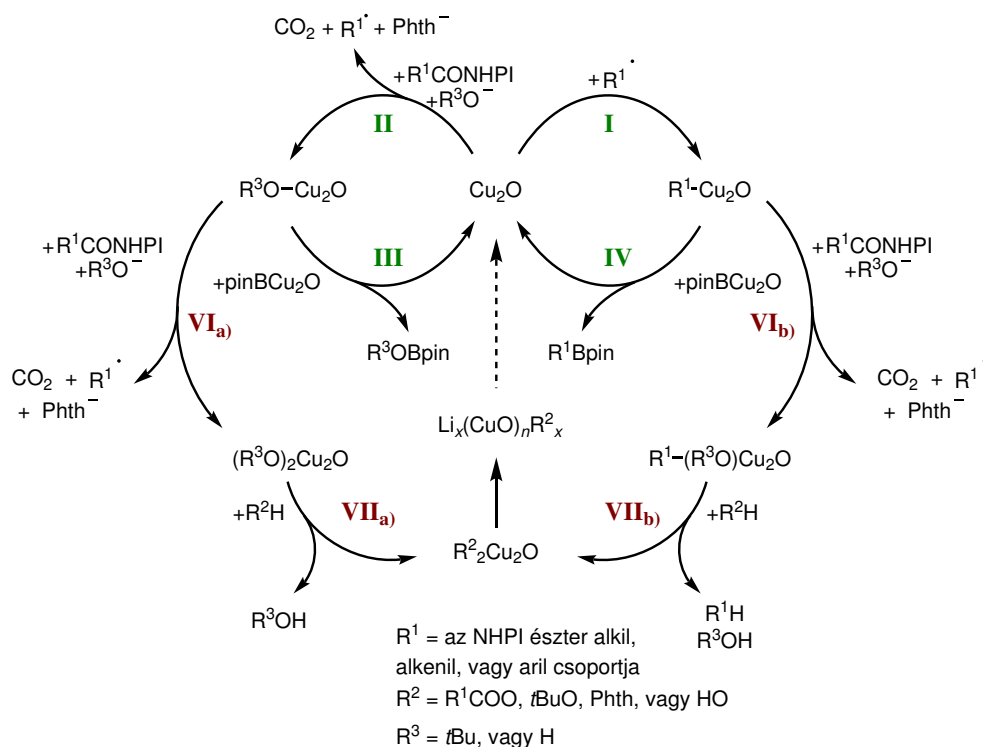
ez alapján a $\text{Li}[\text{B}_2\text{pin}_2\text{OtBu}]$ ezekben az oldószerekben oldhatatlan csapadékot képez. A reakciók jobb hozamát okozhatja, hogy a réz redukciójakor sokkal több, redukálószer is tartalmazó csapadék van az oldatban. A hozamot javíthatja az is, hogy a diborán *tercbutoxid* adduktjából jóval kevesebb van a reakció közben az oldatban. A DMEU/dioxán 1:9 oldatban is volt jelen a réz redukciójakor szemmel láthatóan jelentősebb mennyiségű fehér csapadék, ám az a további oldószer és a vezetősó hozzáadására feloldódott. Mivel az az adatpont nem esik ki a 4.28. ábra alsó grafikonján látható egyenesről, folytatásként feltételeztem, hogy a kisebb diborán koncentráció okozza elsősorban a termelés kedvezőbb alakulását.



4.29. ábra. A cellákban B_2pin_2 és LiOtBu található három különböző oldószerkeletben. Az első két cellában az oldószer DMEU/dioxán 1:4, illetve HMPA/dioxán 1:4. A hátsó cellában az oldószer formamid/dioxán 1:4. Az első két cella tele van fehér csapadékkal. Ezzel szemben a hátsó cella csak opálos, a Tyndall-jelenség miatt enyhén sárgás színű.

4.4. A reakciómechanizmus vizsgálata

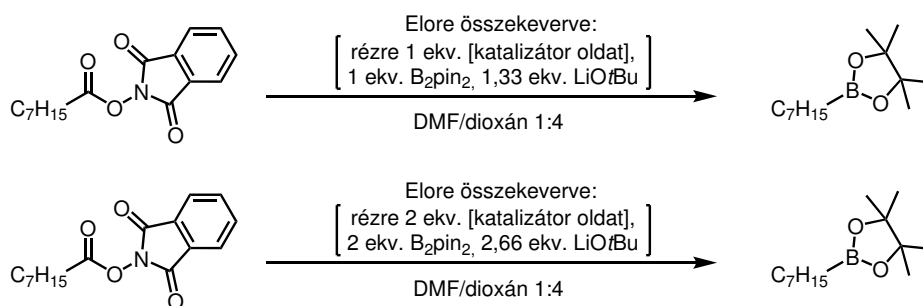
4.4.1. A reakció alapját képező köztitermékek és elemi reakciók azonosítása



4.30. ábra. Az ábrán a reakció javasolt mechanizmusa és a feltételezett katalitikus ciklusok láthatók. Az ábrán látható reakciók közül zölddel számoztam meg a termék keletkezéséért felelős ciklusok reakcióit, pirossal pedig a katalizátor deaktiválásáért felelős reakciókat.

A kutatás következő lépésében kivizsgáltam a reakció mechanizmusát. Az alfejezet tartalmát előrevetítve a feltételezett mechanizmust a 4.30. ábra szemlélteti. Az ábrán látható reakciókat és köztitermékeket vagy a dolgozat korábbi fejezeteiben azonosítottam, vagy pedig oktánsav NHPI észterének tesztreakciói alapján javasoltam. Ebben az alfejezetben azt mutatom be, mi alapján javasoltam a 4.30. ábrán látható mechanizmust, majd a dolgozat utolsó alfejezeteiben a mechanizmust alátámasztó spektroszkópai eredményeket ismertetem.

A szintézis során egy réz-difenil-foszfinoxid komplexet adunk az elegyhez, amit redukálunk B₂pin₂-vel. A redukált anyag a csekély mennyiségű oldott oxigén, vagy egyéb oxidáló vegyület hatására visszaoxidálódik réz(I)-oxiddá és egy másik réz(I)-et tartalmazó fázissá. NHPI hozzáadására mindkét fázis mennyisége csökken. A Cu₂O és a másik fázis lép tehát be a katalitikus ciklusba. A másik fázis is valószínűleg valamilyen oxidszármazék, így az egyszerűség kedvéért Cu₂O-val írtam fel a reakciókat. A felírt reakciók a közeli uv-látható fényelnyelés reakciók közbeni változása alapján úgy tűnik, általánosíthatók a másik fázisra is, még ha a sebességi állandók valószínűleg el is térnek a két anyag között.



4.31. ábra. Az ábrán két n-oktánsav észterrel végzett reakció látható. Közülük kizárólag az alsó reakcióban keletkezett a várt termék.

A korábban kapott eredmények értelmezéséhez elsőként azt kell eldönteni, hogy a reakció során adszorbeált boril csoportok reagálnak az oldott alkil-gyökkel, vagy ehelyett az adszorbeált alkil-gyökök reagálnak egy oldott borilező speciesszel. A kísérletek alapján úgy tűnik, adszorbeált bórvegyületek és alkilgyökök között alkil-bórpinaolát észtert eredményező reakció nem játszódik le. Ezt alátámasztja, hogy ha oktánsav NHPI észterét a 4.31. ábrán látható felső reakciónak megfelelően 1 ekvivalens réz, 1 ekvivalens diborán és a diboránra nézve 33 %-os bázisfelesleg jelenlétében redukálom, nem keletkezik a reakcióban oktil-bórpinaolát. Az NHPI észterek redukciója sokkal lassabb, mint a keletkező gyökök reakciói. Emiatt a reakció első felében elreagáló gyökök bőven reagálhatnának az egyensúlyi rézfelületen potenciálisan jelenlévő boril csoportokkal. A bórpinaolátok keletkezéséért felelős katalitikus ciklus első lépése tehát a gyökök adszorpciója a réz-oxidra a 4.30. ábra I. reakciója során.

A gyök megkötődését a legfontosabb elemi lépés, a szén-bór kötés kialakulása követi. A lépésről fontos információt adnak az oktánsav észterrel végzett, a 4.31. ábrán látható reakciók. Ha a 4.31. ábrán látható felső reakcióval ellentétben nem egy, hanem két ekvivalens rézet és B₂pin₂-t alkalmaztam, a kísérletben GC-MS alapján az egy ekvivalens reagensekkel végzett reakcióhoz képest nagyságrendekkel nagyobb mennyiségű oktil-bórpinaolát keletkezett. A 4.31. ábra felső reakciójában alkalmazott 1:1 réz-NHPI észter arány azt eredményezte, hogy szinte az összes réznek oxidálódnia kellett, a reakció közeli UV – látható spektroszkópiás követése alapján ez így is történt. GC-MS alapján az oldatban rengeteg B₂pin₂ maradt meg. A 4.31. ábra alsó reakciójában viszont a rézfeleslegnek köszönhetően a réznek maximum csak a fele oxidálódhatott. A kísérlet körülményei tehát arra utalnak, szükség van nagyobb réz(I) felületre a sikeres borilezéshez. Ebből konzekvensen következik az is, hogy a borilezést végző speciesznek biztosan a réz(I)-re adszorbeált bórspeciesznek kell lennie.

A fordított érvelés is ugyanerre a következtetésre vezet: a 4.31. ábra tetején látható reakcióban nem keletkezett oktil-bórpinaolát, de az oldatban GC-MS-sel kimutatható volt rengeteg megmaradt B₂pin₂. Mivel az NHPI észter oxidálta a rézet, adszorbeált alkil-réznek is keletkeznie kellett. Az viszont nem reagált el az oldott [B₂pin₂OtBu][−]-val és B₂pin₂-vel. Ezek alapján ez a két anyag nem játszhat szerepet a szén-bór kötéskialakító reakcióban, a réz(I)-re adszorbeált bórvegyületeknek kell a reaktánsnak lennie. A katalitikus ciklus ezzel be is zárul, hiszen az alkil-bórpinaolát eliminációjával az oxidált réz visszaalakult Cu₂O-vá.

Ezek alapján magyarázhatóvá válik az is, hogy a [B₂pin₂OtBu][−] kicsapása DMEU-val miért segítette a reakciót. A bórartalmú vegyületek borítottsága a nanorészecskéken nem változott a koncentráció csökkenésével együtt. Ennek következtében a borilezés nem lassult le, de a különböző mellékreakciók, például az N–O kötés redukciója igen. A mellékreakciók visszaszorulásának következtében a hozam megnövekedett.

A réz(I)-oxidok az NHPI észter hozzáadásának hatására oxidálódnak, így játszódhat csak le a Baran és munkatársai által bemutatott borilezéses reakció [39]. Ez alapján felírható tehát a 4.30. ábra II. reakciója, amely egy újabb hasznosnak tekinthető – de az elektrokémiai borilezéshez alapvetően nem szükséges – katalitikus ciklus első lépése lesz. A keletkező oxidált rézspeciesz redukciója szintén nem

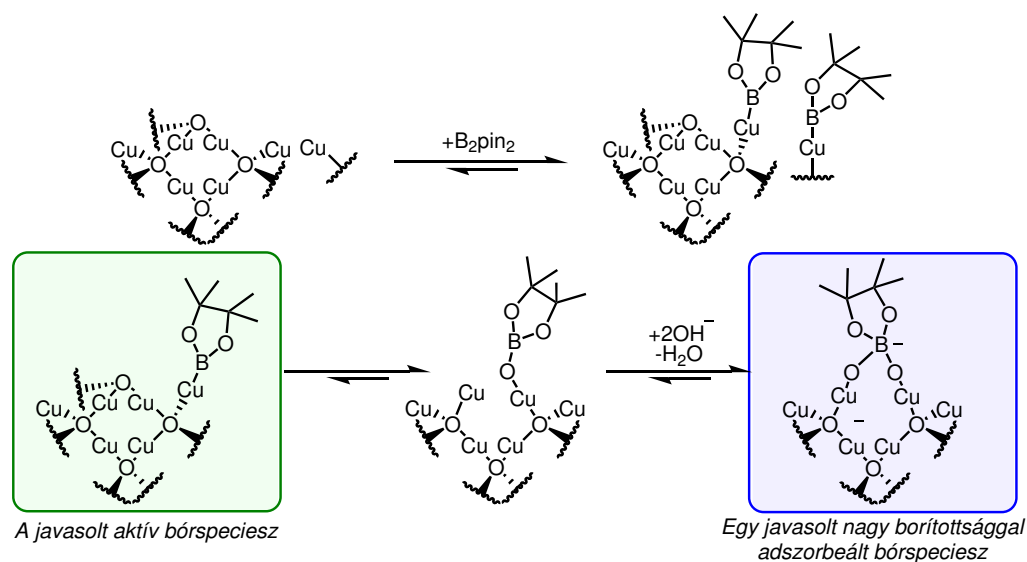
lehet túl gyors. Az oldott diboránszármazékok ebben a reakcióban sem valószínű, hogy közvetlenül szerepet játszanak, hiszen akkor a 4.31. ábrán látható felső reakcióban a diborán jelentős mértékű fogyását és oktil-bórpinakolat keletkezését várnánk. Valószínűleg tehát az történik, hogy ebben a reakcióban is elsősorban adszorbeált bórspecieszek vesznek részt. Ennek megfelelően ha az NHPI észterből hirtelen sokat adunk a reakcióelegyekhez, és a réz nagy része eloxidálódik, az adszorbeált bórvegyületek hiányában a katalizátor nem tud visszaalakulni. Ekkor NHPI észter felesleg jelenlétében lassan az összes réz átalakul a 4.3.3. alfejezetben bemutatott, alkoxidokkal és karboxilátokkal borított réz(II)-oxid klaszterekké.

Reakciókövetéses kísérletek azt is bizonyítják, hogy a réz(II)-klaszterek nem diszproporcióval keletkeznek. Korábban a ciklohexánsav NHPI észtereinek vizsgálata során a réz(II)-oxid elnyelése a Tauc-diagramok lineáris szakaszán időben lineárisan nőtt. Ez alapján a reakció kinetikája pszeudo nullad rendű volt. Ez annak volt köszönhető, hogy a rézhez képest rengeteg volt az oldathoz adott NHPI észter. Az oktánsavas kísérletekben a 2,58 eV-on – azaz a Tauc-diagramok lineáris tartományán – mért abszorbancia az idő függvényében ábrázolva egy sokkal lassabb lefutású, exponenciális görbe volt. Ez ebben az esetben elsőrendű kinetikára utalt.

4.4.2. A diborán aktiválása

Az adszorbeált bórvegyület keletkezésére és szerkezetére a felület szerkezete alapján tettem javaslatot. A reakciók felírásához összegyűjtöttem röviden összefoglaltam ezért a Cu_2O felületének szerkezetével kapcsolatos fontosabb információkat. A javasolt reakciók a 4.32. ábrán láthatók. A 4.32. ábra szerkezetei az oxid atomjainak valódi elrendeződését nem tükrözik. Az oxigénatomok viszont a valódi anyagban is tetraéteresek, a rézatomok pedig lineárisak.

A $\text{Cu}_2\text{O}(100)$ felülete borított lehet oxigénnel és rézzel is [109]. A reaktivitásban jelentős a különbség, mivel a réz ionokkal kölcsönható vegyületek adszorpciója – például a szén-monoxid esetében – a rézzel borított felületen lesz kedvező [110]. Felületi rekonstrukció miatt az oxigénnel borított $\text{Cu}_2\text{O}(100)$ felületre is adszorbeálhatnak rézzel kölcsönható molekulák. A $\text{Cu}_2\text{O}(100)$ szerkezete részben 2×2 -es, részben pedig a $(3,0;1,1)$ mátrixsal jellemezhető [111]. A $(3,0;1,1)$ a 2×2 -es felületből származtatható olyan módon, hogy a négyzetes elemi cella paralellogrammává torzul és minden negyedik sor oxigén visszahúzódik a rácsba [112]. A szerkezetek a [111]. forrásban illusztrálva vannak. Az elektronpádonor vegyületek (pl. víz, nitrogén monoxid) adszorpciója ezen a felületen a hiányzó oxigénatomok miatt egymáshoz közel lévő rézatomokon valósul meg [113] [112]. A $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ felülete korai kutatások alapján szintén képes oxigén eltávolításával járó rekonstrukcióra $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R 30° felület keletkezése közben [114] [109]. Egy friss kutatás alapján viszont a rekonstrukció utáni felület szerkezete nem oxigénhiányos [115]. Oxigénhiányos felület kialakulását $\text{Cu}_2\text{O}(110)$ felület esetében is feltételezték [116] [117].



4.32. ábra. Az ábrán a B_2pin_2 réz(I)-oxid által történő aktiválásának javasolt mechanizmusa látható. A réz(I)-oxid ábrázolt szerkezete a felület valódi szerkezetét nem tükrözi. Az ábra a foszfin ligandumokat az egyszerűség kedvéért nem tartalmazza.

A Cu_2O felületszerkezetének rövid irodalmi áttekintése alapján a mechanizmus szempontjából fontos, hogy a Cu_2O felületén bőven vannak szabad rézionok, amelyekre az alkil-gyökök adszorpciója megvalósulhat. Fontos továbbá, hogy ezek a rézionok gyakran egymás mellett is előfordulnak – $\text{Cu}(100)$ -on rekonstrukció után például – ezzel a redukzív eliminációt és a disszociatív adszorpciót is lehetővé téve. Így tehát a 4.30. ábra és a 4.32. ábra a réz-oxid szerkezetével és kis molekulákkal tapasztalt reaktivitásával konzisztens.

A 4.32. ábrán van egy fontos mechanizmus lépés, mégpedig a réz-boril specieszek egyensúlyi ortoboráttá alakulása. A javasolt reakciót az alapján javasoltam, hogy a B_2pin_2 még titán-dioxidban is *reverzibilis* reakcióban kialakuló rácshibákat idéz elő [118]. Ezek a rácshibák a titán-dioxid fényszórási

képességét is megváltoztatják, ezért valószínűleg a vakanciák bediffundálnak a rácsba is. A réz-ortoborát komplexek oldatban is stabilak [60] [70]. A réz-oxid felületén bőven van jelen oxigén, amely ebben az egyensúlyban részt vehet. A reakcióban a réz-oxid esetében is oxigén vakanciák alakulnak ki. Ezek segíthetik a boril csoportok felületi diffúzióját, illetve más anyagok adszorpcióját is. Egyúttal ez a folyamat azt is jelenti, hogy az adszorbeált boril csoportoknak csak kis része aktív. Ez magyarázná, miért olyan lassú az adszorbeált alkil-gyökök és az alkoxidok redukzív eliminációja.

4.4.3. Spektroszkópiai kísérletek

A mechanizmus tanulmányozásának következő lépése a javasolt mechanizmus helyességének ellenőrzése volt IR- és NMR-spektroszkópiával. Megvizsgáltam ezért a kísérletek reakciólegyeit spektroszkópiai módszerekkel is. ^{31}P és ^{11}B NMR spektroszkópiával elsősorban az oldott specieszeket lehetett megvizsgálni. A katalizátort egyelőre nem sikerült izolálni, így ^1H és ^{13}C NMR kísérleteket nem tudtam végezni. Elsőként felvettem a katalizátorelegy – azaz a difenil-foszfinoxid-réz komplexe oldatának – spektrumát a B_2pin_2 hozzáadása előtt és után. Az elegy spektrumát rögzítettem egy nappal később is, majd az NHPI észtert is hozzáadtam az elegyhez és felvettem még egyszer a spektrumokat. A mérés miatt az elegyhez kellett adni deuterált DMSO-t, ám remélhetőleg ez nem zavarta meg a reakciókat. A spektrumokban mért csúcsokat a 4.4. táblázat foglalja össze.

A B_2pin_2 hozzáadása után minden foszfor jel intenzitása jelentősen csökkent. A kisebb jelek között megjelent egy széles, zajból nehezen kivehető jel nagyjából 72 ppm-nél. A mérés alapján kezdetben majdnem az összes foszfin követte a rezet a nanorészecskékbe. Arany esetében a Ph_2POH komplexek redukciójával kapott nanorészecskékben a fém ligandum arány 1,3:1 volt, irídium nanorészecskék esetén a hordozóra hasonló mennyiségű ligandum adszorbeált [105] [106]. Ezek alapján a nagy foszfinoxid borítottság hihető lehet. A részecskéknek viszont így nagyon kicsiknek kell lenniük és a foszfinoxid borítottságnak nagynak kell lennie.

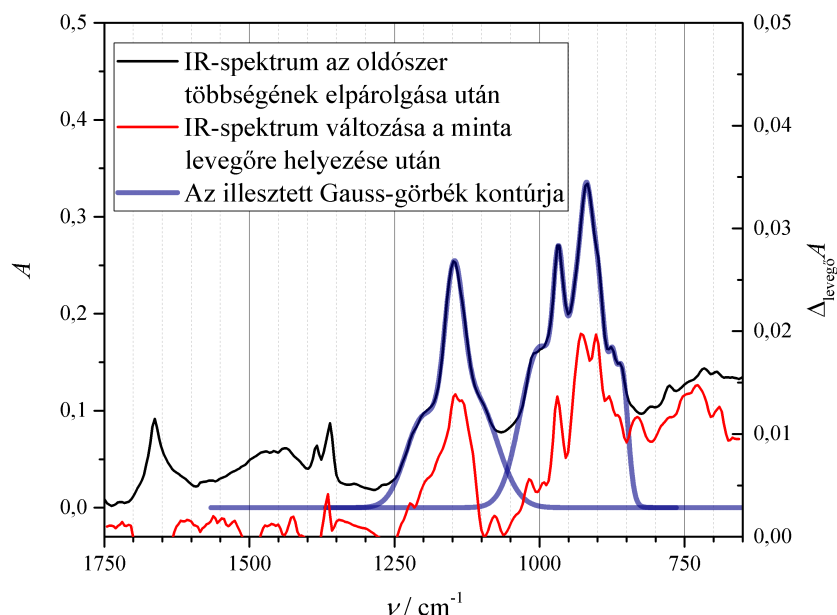
Egy nap várakozás után az oldat megfeketedett, az egyik rézkomplex pedig újra nagy jelet adott az NMR spektrumon. Ekkor már nem volt mellette csúcs 67 ppm-nél, ami arra utalt, hogy a 63 ppm-nél mért komplex a stabilabb. Az oldott rézkomplex újbóli megjelenése azt is jelenti, hogy a nagy foszfinoxid borítottság instabil, idővel a felülethez közeli réteg visszaoldódik komplex formájában. A feketedéstől függetlenül az NHPI észter hozzáadásával az oldat narancsos áttetsző színűvé vált, ezzel utalva rá, hogy az állás során nem oxidálódott a réz. Az NHPI észter hozzáadása után a szabad oldott ligandum jele kinő, a komplex nem marad látható. A réz(II) vegyületekből tehát nem keletkezik difenilfoszfinoxid komplex.

Az alkoxiddal koordinált B_2pin_2 bór jelei 37,7, illetve 4,8 ppm-nél kellene, hogy legyenek [12]. Ebből mindössze a 4,8 ppm-nél várt jel található meg. Két alkoxidhoz a B_2pin_2 nem koordinálhat, így úgy tűnik, az oldatban csak sp^3 bór van jelen. Az 1,3 ppm-nél látható jel szinte biztosan a tetrahidroxiborát jele. A 4,5 ppm-nél látható jel tartozhat a $[\text{pinBOtBuOH}]^-$ -hoz, vagy a $[\text{pinB}(\text{OtBu})_2]^-$ -höz. A 8,5 ppm-nél mért bór a $[\text{Bpin}_2]^-$ spiroboráthoz tartozik [119], és gyakran fordul elő a 4,5 ppm körüli jellel együtt, mint bomlástermék. Az NHPI észter hozzáadása után a spiroborát jele jelentősen csökken, és megjelenik egy jel 22,6 ppm-nél. Ez a három oxigénhez koordináló bór NMR jeleinek tartománya. Valószínűleg a spiroborát mennyiségének csökkenése alapján ez a jel a szabad pinBOH-hoz tartozik. Az oldat ezek alapján savasodott a reakció során. A savasodás a réz komplexek elbomlásában is közre játszhatott, ez is okozhatja, hogy a foszfor NMR-ben csak a szabad ligandum volt látható. Az aktív borilező speciesz tehát az NMR-ben nem látszik. Ez is alátámasztja, hogy a borilező speciesz a réz-oxidra adszorbeált.

Kísérlet	$\delta^{31}\text{P} / 10^{-6}$	$\delta^{11}\text{B} / 10^{-6}$
Katalizátor	67 (23 %), 63 (55 %), 15 (22 %)	–
Katalizátor + B_2pin_2	72 (45 %), 63 (30 %), 15 (25 %)	8,5, 4,5, 1,3
Katalizátor + B_2pin_2 1 nappal később	63 (83 %), 15 (17 %)	Nem lett mérve
Katalizátor + B_2pin_2 + NHPI észter	20 (8 %), 16 (93 %)	22,6, 8,5, 4,6, 1,5

4.4. táblázat. A táblázat a bal oldali oszlopban látható anyagok elegyítése után mért NMR spektrum-ban látható csúcsok eltolódását foglalja össze. Az eltolódások után zárójelben az integrálok százalékos részesedése látható. Dőlt betűvel jeleztem a zajból alig kivehető jeleket.

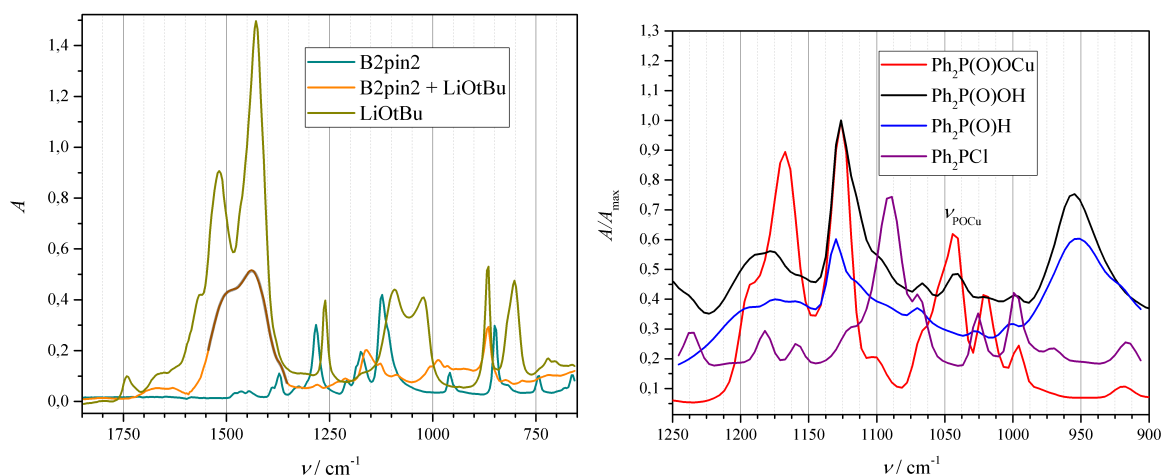
Mivel az NMR csak az oldott köztitermékeket látja, a mechanizmus ellenőrzését IR-spektroszkópiával folytattam. A katalizátor oldatát összekevertem előre szonikált B_2pin_2 -vel és $LiOtBu$ -val. A kapott vörösbarna elegyet felcseppentettem az ATR mérőfejre és nitrogén alatt hagytam, hogy az oldószer párologjon. Spektrumok felvétele után a mintát kivettem levegőre és további spektrumokat is rögzítettem. A levegőn rögzített spektrumok referenciáinak a nitrogén alatt utoljára mért spektrumot állítottam be. A nitrogén alatt mért legutolsó spektrum a 4.33. ábrán feketével, az abszorbancia változása a minta levegőre helyezés után a 4.33. ábrán pirossal látható.



4.33. ábra. Az ábrán feketével a redukált katalizátor IR-spektruma látható az oldószer elpárolgása után. A kék görbék a spektrumra illesztett Gauss-görbék összegét ábrázolják. A piros görbe a spektrum változását mutatja a minta levegőre helyezése után.

Levegőn a spektrum szerkezete nem változott jelentősen a nitrogén alatt mérthez képest. Azok a csúcsok nőttek tovább, amelyek eddig is jelen voltak. Ez valószínűleg amiatt történhetett, mert az oldószer elpárologtatása után végbement valamilyen kémiai változás, például részecskenövekedés, vagy oxidáció, emiatt pedig a réz passzíválódott. A levegőn mért spektrumok ettől függetlenül jobb felbontásúra sikerültek, így ezek kémiai változás megfigyelése nélkül is hasznosnak bizonyultak az értékeléshez.

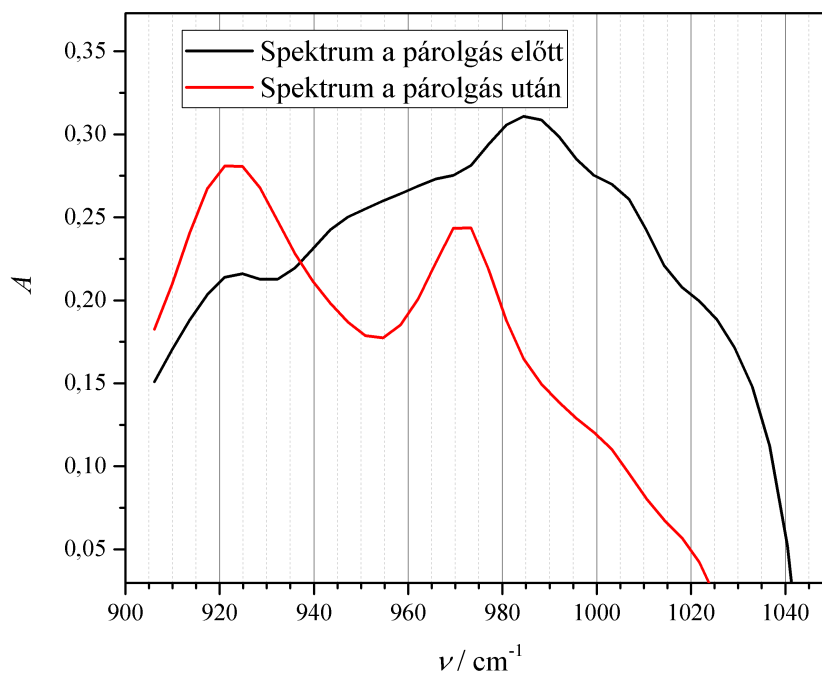
A spektrumokon sok anyag elnyelése látható. A kiértékeléshez emiatt előbb külön-külön értelmezni kellett a lehetséges anyagok spektrumát. Ehhez felvettem a szilárd B_2pin_2 , valamint a B_2pin_2 - $LiOtBu$ -dioxán elegy kiszáritása után maradó anyag spektrumát. Ezek a mérések, valamint a $LiOtBu$ spektruma a 4.34. ábra bal oldalán láthatók. A B_2pin_2 spektrumában szembetűnők a nagy B–O nyújtáshoz tartalmazó csúcsok 1282 cm^{-1} -nél és 850 cm^{-1} -nél [118] [120]. A [118] -os forrás szerzői az 1174 cm^{-1} -nél látható csúcsot is egy B–O nyújtáshoz asszignálták, ám a pinakol IR-spektruma alapján ez egyértelműen egy vázdeformációs jel [121]. A spektrumon ebben az esetben a metil deformációk 1400 cm^{-1} körül csak kis jelet adnak. 1372 cm^{-1} -nél látható egy jellegzetes vállal rendelkező csúcs. Ez az irodalom alapján a pinakol metil-deformációjához tartozik, mivel pontosan ugyanennél a hullámszámnál található a szilárd pinakol spektrumában is [121]. A B_2pin_2 -ben 1122 cm^{-1} -nél található a C–O nyújtás, 950 cm^{-1} -nél pedig szintén egy metil deformáció ad jelet [121].



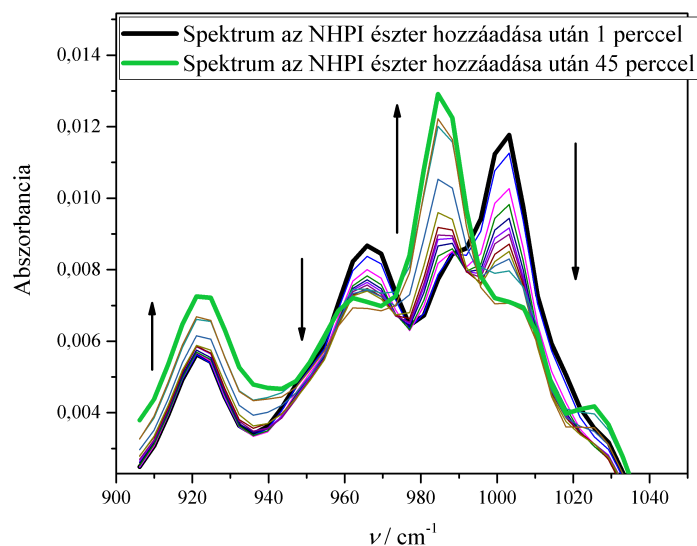
4.34. ábra. Az ábrán a redukált katalizátor 4.33. ábrán látható IR-spektrumának kiértékeléséhez használt referenciaspektrumok láthatók.

A $\text{Li}[\text{B}_2\text{pin}_2\text{OtBu}]$ spektrumában a legnagyobb csúcsot a *terc*butil csoport metil deformációi adják 1400 cm^{-1} körül. A nagy csúcsot megillesztve Gauss-görbékkel az oldalában 1364 cm^{-1} -nél tűnik elő a pinakol egyik metil deformációja. A spektrumon több jellel összeolvadva látható egy csúcs 1279 cm^{-1} -nél, ez talán a B–O nyújtás jele. Ez a jel a szokásos intenzitásához képest sokkal kisebb, ezért előfordulhat, hogy a B–O kötés máshol ad jelet, ez a csúcs pedig máshoz tartozik. A spektrumban 865 cm^{-1} -nél biztosan a *terc*butil csoport jele található a LiOtBu spektruma és az irodalom alapján [122] [123]. A jel nem látható 2,2-dimetil-heptán spektrumában, így a tBu–C–O szimmetrikus nyújtásához kell tartoznia. A B_2pin_2 és a pinakol spektruma alapján a csúcsot 1159 cm^{-1} -nél a pinakol vázdeformációjához, az 1129 cm^{-1} -nél lévőt pedig a C–O nyújtásához rendelem. Több csúcs is van 940 cm^{-1} és 1020 cm^{-1} között. Itt kellene jelet adnia a pinakol síkon kívüli metil deformációjának, DFT számítások alapján a bór-bór nyújtásnak, illetve az sp^3 B–O kötéseknek is [118] [120] [124].

A jelek beazonosításában segíthet az is, hogy melyik jelenik meg és melyik tűnik el reakciókövetés közben mért, a 4.36. ábrán látható spektrumokon. Ha a redukált katalizátor oldatához NHPI észtert adok, reakció közben 1003 cm^{-1} -nél és 966 cm^{-1} -nél csökkennek az intenzitások. 985 cm^{-1} -nél viszont a jel még nő is. A bór-bór kötés nyújtása lehet ezek alapján 1003 cm^{-1} -nél, a B–O nyújtás pedig 966 cm^{-1} -nél. Az egyszerű tetraalkoxi-borátok B–O nyújtása mind kicsivel 1000 cm^{-1} alatt van [124]. 985 cm^{-1} -nél a növekvő jel tartozhat például a spiroboráthoz. A LiOtBu spektrumában található egy intenzív jel 1260 cm^{-1} -nél. Ez egy vázrezgéshez tartozik [122] [123]. Mivel jelen van a 2,2-dimetil-heptánban és más *terc*butoxi csoportot tartalmazó vegyületekben is, ennek a rezgésnek az oxigén nem része. Érdekes, hogy a spektrumon ez sem látszik egyértelműen, valószínűleg össze van olvadva a többi jellel.



4.35. ábra. Az ábrán feketével a redukált katalizátor oldatának IR-spektruma látható 900 cm^{-1} és 1050 cm^{-1} közötti tartományon az oldószer elpárolgásának kezdetén, pirossal pedig a párolgás után. Ezek a spektrumok dioxán/DMF 4:1 háttérrel lettek rögzítve.



4.36. ábra. Az ábrán egy B_2pin_2 -t, LiOtBu -t és redukált katalizátort tartalmazó oldat IR-spektrumának változása látható NHPI észter oldatának hozzáadása után a 900 cm^{-1} és 1050 cm^{-1} közötti tartományon. Feketével a kísérlet elején mért, zölddel a kísérlet végén mért spektrum van kiemelve.

A foszforvegyületek IR-spektrumai az egyszerűség kedvéért a 4.34. ábra jobb oldali grafikonján láthatók. Az összegyűjtött adatok alapján elemeztem a redukált katalizátor spektrumát. Az sp^2 B–O nyújtás hiánya 1200 cm^{-1} körül arra utal, hogy a bór az anyagban inkább hasonlít az alkoxiddal aktivált diboránra, mint a sima B_2pin_2 -re. A metil deformációk 1550 cm^{-1} és 1350 cm^{-1} között megegyeznek a pinakol jeleivel, *terc*butil csoportnak nyomát sem lehet látni. Ez különösen szembetűnő a 4.34. ábra *terc*butil csoportot tartalmazó vegyületeinek spektrumához képest. A spektrumban 850 cm^{-1} és 1050 cm^{-1} között, valamint 1050 cm^{-1} és 1250 cm^{-1} között látható két összetett csúcscsoport. Ezeket a csúcsokat Gauss-görbék illesztésével felbontottam a legjelentősebb komponenseikre és a dekompozícióból kapott hullámszámokat igyekeztem asszignálni. A levegőn mért spektrumok felbontása az aromás régióban jobb volt a nitrogén alatt mért spektrumokénál. A foszfinoxid három aromás csúcsa teljesen egybe esik a mért jelekkel, így a spektrumon foszfin származékok jelenlétével is számolni kell, mivel csak azok tartalmaznak fenil csoportot.

A két jelhármast ezek alapján a Ph_2POH származékai és B_2pin_2 származékai alkotják. Az 1050 cm^{-1} és 1250 cm^{-1} közötti csúcshalmazba az alábbi jeleknek kell tartoznia: csatolt P=O nyújtások, egy, vagy két C–O nyújtás és esetleg a pinakol vázdeformációja. Hasonlóképp csoportosítva a második csúcshalmazban 850 cm^{-1} és 1050 cm^{-1} között az alábbi rezgésekre számítottok: a foszfinoxid deformációs jelei, egy B–O nyújtás, a pinakol metil deformációja, egy esetleges B–B nyújtás, illetve egyéb vázdeformációs jelek. A katalizátoroldatban mért foszfinoxid komplex jelei a mostani méréssel jól korrelálnak. Így a foszfinoxid komplexhez sorolom a következő jeleket: 1201 cm^{-1} , 1111 cm^{-1} , 999 cm^{-1} . A 999 cm^{-1} -nél lévő váll a levegőn mért spektrumok alapján tovább bontható egy 1018 cm^{-1} -nél, illetve egy 992 cm^{-1} -nél látható jelle. Ezek a jelek a 4 cm^{-1} -es felbontáson belül megegyeznek a 4.23. ábrán látható csúcsokkal. A három legnagyobb csúcs ezek alapján nem a foszfinhoz, hanem egy bórvegyülethez tartozik.

A redukált katalizátor oldatában párolgás közben szintén történt kémiai reakció. Az oldószer párolgása közben mért spektrumok 1050 cm^{-1} és 900 cm^{-1} közötti tartománya a 4.35. ábrán láthatók. Az ábra alapján a korábban foszfin hídként, vagy $[(Ph_2PO)_2H]^-$ -ként azonosított jelcsoport 1030 cm^{-1} és 960 cm^{-1} között fokozatosan csökken, helyettük jelennek meg a 4.33. ábrán látható nagy csúcsok. Az NMR mérés alapján a réz-oxidról fokozatosan szabadul fel oldott réz-foszfin-oxid komplex. Reakciókinetikai kísérletekben a friss réz(I)-oxid és egy NHPI észter elegyítése után jellemző egy rövid indukciós periódus, ami után a réz oxidációja elkezdődik. Ha a réz(I)-oxidot állni hagyjuk a diborán oldat feleslegében, ez az indukciós periódus megszűnik, az oldat elnyelése a réz(II) specieszek korábban meghatározott elnyelési tartományán azonnal növekedni kezd. Ezeket az adatokat úgy értelmezem, hogy a réz-oxid állása során a felületen adszorbeált foszfinoxid valamennyi réz oldódása közben bórtartalmú funkciós csoportokra cserélődik a 4.32. ábra alapján.

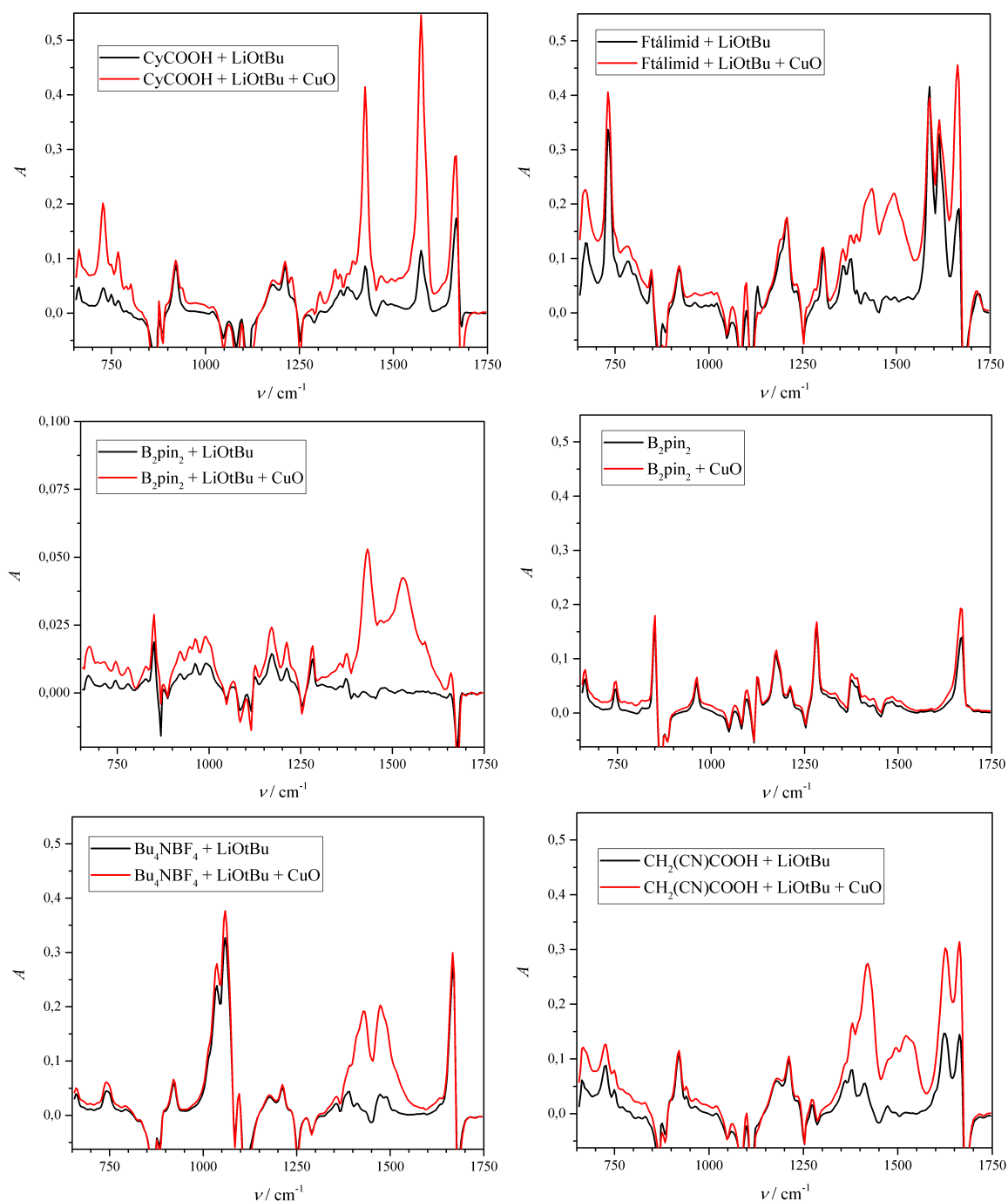
4.4.4. Egy meglepő felfedezés: energia szelektív SEIRA CuO nanorészecskéken

A réz(II)-oxidoknak a kutatás során sikerült megfigyelni egy érdekes tulajdonságát, nevezetesen hogy a rájuk adszorbeált anyagok infravörös fényelnyelését adott hullámszámtartományokon felerősítik. A felületerősített IR-elnyelés (angol neve után SEIRA) jelensége jól ismert az irodalomban, de ilyen nagy mértékben hullámszámfüggő felületerősítést eddig még nem publikáltak. A különböző vegyületeket Fluka-tól rendelt 50 nm-es CuO nanorészecskékkal szonikálva szintén tapasztalható volt a jelerősítés. A jelenség demonstrációjához lemértem dioxán/DMF 4:1-ben szonikálva több – a reakcióhoz kapcsolódó – anyag IR-spektrumát. Ezután az oldatokhoz adtam egy kanállal a vegyszergyártótól rendelt 50 nm-es CuO nanorészecskékből, az elegyeket szonikáltam és megismételtem a mérést. A méréspárok a 4.37. ábrán láthatók.

Az erősítés a mérésekben $650\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ között, illetve $1350\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ között volt jellemzően tapasztalható. Az elnyelés-erősítés a felülethez közelebbi csoportok rezgéseinél sokszor gyengébb, mint a távolabbiaknál. A funkciócsoportok felülettől való távolsága szintén nem lehet az erősítést elsődlegesen meghatározó kritérium, mivel a *tercbutoxid* esetében az erősítés hullámszámtartományán kívül eső C-O nyújtás elnyelése nem nő. Az erősítés jelenségét több különböző funkciócsoport rezgésénél is látni lehet. A példákban, pl. szimmetrikus és antiszimmetrikus karboxilát nyújtás, βCH rezgések elnyelése is többszörösére erősödik az oldott anyagok elnyeléséhez viszonyítva. Az elnyelés-erősítés szükséges feltételei tehát a következők:

- az elnyelésnek a jelerősítés hullámszámtartományába kell esnie
- az eddig megvizsgált molekulák alapján anionos adszorpció szükség kell kapcsolódnia a felülethez, bár valószínű, hogy más jellegű specifikus adszorpció is elegendő lehet.

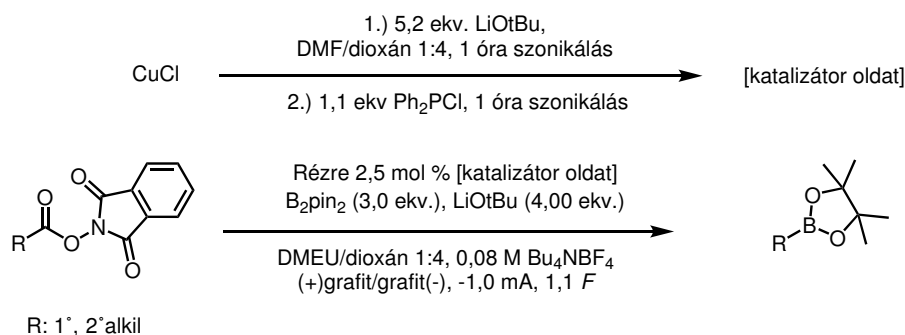
A jelenséget sikerült dokumentálni ftálimid anionnal, cianoacetáttal, ciklohexanoáttal és *tercbutoxiddal* is.



4.37. ábra. Az ábrákon feketével a jelmagyarázatnál feltüntetett anyagok oldatainak spektrumi láthatók DMF/dioxán 1:4-ben. Az oldatokat szonikáltam CuO-val. Az ezután rögzített IR-spektrumok az ábrákon piros színnel láthatók.

5 Összefoglalás

A kutatás során sikerült egy olyan reakciót megtervezni és optimalizálni, amellyel primer és szekunder karbonsavak NHPI észtereinek dekarboxilezatív borilezése is elvégezhető. Ennek egyenlete az 5.1. ábrán látható. Az újonnan kifejlesztett szintézisek különlegessége az, hogy a borilezéshez a B_2pin_2 reagenst alkalmazza, így közvetlenül alkil-bórpinaolátok keletkeznek a reakcióban. Ennek köszönhetően nincs szükség drága diborán reagensekre, például B_2cat_2 -re, illetve nincs szükség a reakció után egy külön átésztereléses lépésre.



5.1. ábra. Az ábrán a kifejlesztett, optimalizált reakció és katalizátorszintézis egyenlete látható.

A primer vegyületeket egy réz-trifenilfoszfin komplex alkalmazásával, a szekunder vegyületeket pedig egy réz-difenil-foszfinoxid komplex alkalmazásával borileztem. A reakciók legjobb hozama a primer és szekunder modellvegyület esetében 2,5 mol % rézkatalizátor alkalmazásával rendre 89 % és 97 % volt. A dolgozatban ugyan ilyen preparatív kísérlet nem került bemutatásra, de a difenil-foszfinoxid komplex primer vegyületek, például oktánsav NHPI észterének borilezésére is alkalmas volt. A difenil-foszfinoxid komplexet hidrolizált rézalkoxidból készítettem el. A komplexet oldatában ^{31}P NMR-spektroszkópiával és IR-spektroszkópiával karakterizáltam, de nem izoláltam instabilitása miatt.

A dolgozatban bemutatott kísérletek fontos eredménye, hogy a most kifejlesztett és az irodalomban bemutatott rézkatalizált borilezéses reakciókban nem egy oldott réz-boril komplex a katalitikusan aktív anyag. Az eredmények alapján a jelenlegi reakcióban a katalízist közvetlenül réz(I)-oxid nanorészecskék végezték. A réz-boril komplexek valószínűleg keletkeznek ugyan az oldatokban, de nagy térigényű ligandumok hiányában el is bomlanak, mielőtt a reakcióba léptek volna a többi reaktánsal. A komplexek bomlásával réz keletkezik. A réz előfordulhat, hogy más reakciókban katalitikusan aktív speciesz, de már nyomnyi oxigén, vagy más gyenge oxidálószer jelenlétében is továbbalakul réz(I)-oxid nanorészecskékké. Az egyszerű kémiai borilezéses reakciókban az NHPI észtereket a réz(I)-oxid nanorészecskék redukálják. A keletkező réz(II)-oxid klasztereket meglepő stabilitásuk miatt sikerült is izolálni és spektroszkópiai módszerekkel karakterizálni. A kutatás során sikerült a reakció mechanizmusának többi részletéről is információhoz jutni. A vizsgálatok alapján úgy tűnik, adszorbeált boril csoportok reagálnak adszorbeált alkil csoportokkal a szén-bór kötést kialakító reakcióban. Az adszorbeált boril-csoportok jelenlétét az IR-spektroszkópiás vizsgálatok eredménye megerősíti. Ezzel szemben az oldott diborán specieszek ennél kevésbé reaktívabbnak tűnnek.

A jövőben a kutatást a reakció funkciócsoport-toleranciájának széleskörű vizsgálatával tervezem folytatni. Ehhez el kell végezni a reakciót sok különböző vegyületen. Erre a dolgozat leadásának határideje miatt egyelőre nem került sor, de várhatóan a dolgozat leadását követő hónapokban ez is meg fog történni. A kutatás befejeztével a szintézist egy tudományos folyóiratban közzé fogjuk tenni.

5.1. Köszönetnyilvánítás

Köszönöm szépen Dr. Novák Zoltán tanár úrnak, hogy lehetővé tette, hogy kutatást végezhsek kutatócsoportjában és hogy végig segítette és támogatta munkámat. Köszönöm szépen Dr. Csenki Jánosnak és Nagy Bálintnak, hogy segítettek megoldani a laboratóriumi nehézség megoldásában és az NMR mérések elkészítésében. Hálával tartozok a GC-MS mérésekkel kapcsolatos segítségéért Makó Zitának. Köszönöm továbbá a laboratóriumban nyújtott segítségüket Herczeg Attila Richárdnak, Gonda Zsombornak, Sisa Richárdnak és Bodnár Emmának. Köszönöm Dr. Aradi Klárának, hogy segített a dolgozatomat szebbé, alaposabbá és pontosabbá tenni.

Irodalom

- [1] Okada K., Okamoto K., Oda M.: A new and practical method of decarboxylation: photosensitized decarboxylation of N-acyloxyphthalimides via electron-transfer mechanism. *Journal of the American Chemical Society* 110 (1988), 8736–8738.
- [2] Wang J., Lundberg H., Asai S., Martín-Acosta P., Chen J. S., Brown S., Farrell W., Dushin R. G., O'Donnell C. J., Ratnayake A. S., Richardson P., Liu Z., Qin T., Blackmond D. G., Baran P. S.: Kinetically guided radical-based synthesis of C(sp³)-C(sp³) linkages on DNA. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 115 (2018).
- [3] SUZUKI A.: Organoborane coupling reactions (Suzuki coupling). *Proceedings of the Japan Academy, Series B* 80 (2004), 359–371.
- [4] Fernández E. W. A.: *Synthesis and Application of Organoboron Compounds*. Springer International Publishing, 2015. ISBN: 9783319130545.
- [5] Murarka S.: N-(Acyloxy)phthalimides as Redox-Active Esters in Cross-Coupling Reactions. *Advanced Synthesis and Catalysis* 360 (2018), 1735–1753.
- [6] Azpilcueta-Nicolas C. R., Lumb J.-P.: Mechanisms for radical reactions initiating from N-hydroxyphthalimide esters. *Beilstein Journal of Organic Chemistry* 20 (2024), 346–378.
- [7] Niu P., Li J., Zhang Y., Huo C.: One-Electron Reduction of Redox-Active Esters to Generate Carbon-Centered Radicals. *European Journal of Organic Chemistry* 2020 (2020), 5801–5814.
- [8] André-Joyaux E., Kuzovlev A., Tappin N. D. C., Renaud P.: A General Approach to Deboronative Radical Chain Reactions with Pinacol Alkylboronic Esters. *Angewandte Chemie International Edition* 59 (2020), 13859–13864.
- [9] Fawcett A., Pradeilles J., Wang Y., Mutsuga T., Myers E. L., Aggarwal V. K.: Photoinduced decarboxylative borylation of carboxylic acids. *Science* 357 (2017), 283–286.
- [10] Perras F. A., Bryce D. L.: Boron–boron coupling constants are unique probes of electronic structure: a solid-state NMR and molecular orbital study. *Chem. Sci.* 5 (2014), 2428–2437.
- [11] Dang L., Zhao H., Lin Z., Marder T. B.: Understanding the Higher Reactivity of B₂cat₂ versus B₂pin₂ in Copper(I)-Catalyzed Alkene Diboration Reactions. *Organometallics* 27 (2008), 1178–1186.
- [12] Pietsch S., Neeve E. C., Apperley D. C., Bertermann R., Mo F., Qiu D., Cheung M. S., Dang L., Wang J., Radius U., Lin Z., Kleeberg C., Marder T. B.: Synthesis, Structure, and Reactivity of Anionic sp²–sp³ Diboron Compounds: Readily Accessible Boryl Nucleophiles. *Chemistry – A European Journal* 21 (2015), 7082–7098.
- [13] Li C., Wang J., Barton L. M., Yu S., Tian M., Peters D. S., Kumar M., Yu A. W., Johnson K. A., Chatterjee A. K., Yan M., Baran P. S.: Decarboxylative borylation. *Science* 356 (2017).

- [14] Ito H., Miya T., Sawamura M.: Practical procedure for copper(I)-catalyzed allylic boryl substitution with stoichiometric alkoxide base. *Tetrahedron* 68 (2012), 3423–3427.
- [15] Ma G., Chen C., Talukdar S., Zhao X., Lei C., Gong H.: Metal catalyst-free photo-induced alkyl C–O bond borylation. *Chemical Communications* 56 (2020), 10219–10222.
- [16] Li J., Wang H., Qiu Z., Huang C.-Y., Li C.-J.: Metal-Free Direct Deoxygenative Borylation of Aldehydes and Ketones. *Journal of the American Chemical Society* 142 (2020), 13011–13020.
- [17] Pradeilles J.: „Boron-Assisted Synthesis of Conformationally Controlled Hydrocarbons”. Dissz. University of Bristol, 2019.
- [18] Fawcett A.: „New Developments in Organoboron Incorporation, Homologation and Functionalization”. Dissz. University of Bristol, 2018.
- [19] Wang B., Peng P., Ma W., Liu Z., Huang C., Cao Y., Hu P., Qi X., Lu Q.: Electrochemical Borylation of Alkyl Halides: Fast, Scalable Access to Alkyl Boronic Esters. *Journal of the American Chemical Society* 143 (2021), 12985–12991.
- [20] Barton L. M., Chen L., Blackmond D. G., Baran P. S.: Electrochemical borylation of carboxylic acids. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 118 (2021).
- [21] Hu J., Wang G., Li S., Shi Z.: Selective C–N Borylation of Alkyl Amines Promoted by Lewis Base. *Angewandte Chemie International Edition* 57 (2018), 15227–15231.
- [22] Coapes R. B., Souza F. E. S., Fox M. A., Batsanov A. S., Goeta A. E., Yufit D. S., Leech M. A., Howard J. A. K., Scott A. J., Clegg W., Marder T. B.: Phosphine promoted substituent redistribution reactions of B-chlorocatechol borane: molecular structures of ClBcat, BrBcat and LClBcat. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* (2001), 1201–1209.
- [23] Carter C. A. G., John K. D., Mann G., Martin R. L., Cameron T. M., Baker R. T., Bishop K. L., Broene R. D., Westcott S. A.: „Bifunctional Lewis Acid Reactivity of Diol-Derived Diboron Reagents”. *Group 13 Chemistry*. American Chemical Society, 2002, 70–87. ISBN: 9780841219229.
- [24] Lebel H.: „Borenium Cations”. *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*. John Wiley & Sons, Ltd, 2013. ISBN: 9780470842898.
- [25] URL: <https://www.chemistry.sdsu.edu/research/BNMR/>.
- [26] Kokatla H. P., Thomson P. F., Bae S., Doddi V. R., Lakshman M. K.: Reduction of Amine N-Oxides by Diboron Reagents. *The Journal of Organic Chemistry* 76 (2011), 7842–7848.
- [27] Petit E., Salles F., Alligier D., Demirci U. B.: Hydrolysis of the Borohydride Anion BH₄⁻: A ¹¹B NMR Study Showing the Formation of Short-Living Reaction Intermediates including BH₃OH⁻. *Molecules* 27 (2022), 1975.
- [28] Wang G., Zhang H., Zhao J., Li W., Cao J., Zhu C., Li S.: Homolytic Cleavage of a B–B Bond by the Cooperative Catalysis of Two Lewis Bases: Computational Design and Experimental Verification. *Angewandte Chemie* 128 (2016), 6089–6093.
- [29] Zhang L., Jiao L.: Super electron donors derived from diboron. *Chemical Science* 9 (2018), 2711–2722.

- [30] Tsurugi H., Mashima K., Misal Castro L. C., Sultan I.: Pyridine-Mediated B-B Bond Activation of (RO)₂B-B(OR)₂ for Generating Borylpyridine Anions and Pyridine-Stabilized Boryl Radicals as Useful Boryl Reagents in Organic Synthesis. *Synthesis* 53 (2021), 3211–3226.
- [31] Sun B., Zheng S., Mo F.: Transition metal- and light-free radical borylation of alkyl bromides and iodides using silane. *Chemical Communications* 57 (2021), 5674–5677.
- [32] Friese F. W., Studer A.: Deoxygenative Borylation of Secondary and Tertiary Alcohols. *Angewandte Chemie International Edition* 58 (2019), 9561–9564.
- [33] Kubosaki S., Takeuchi H., Iwata Y., Tanaka Y., Osaka K., Yamawaki M., Morita T., Yoshimi Y.: Visible- and UV-Light-Induced Decarboxylative Radical Reactions of Benzoic Acids Using Organic Photoredox Catalysts. *The Journal of Organic Chemistry* 85 (2020), 5362–5369.
- [34] Jin S., Dang H. T., Haug G. C., He R., Nguyen V. D., Nguyen V. T., Arman H. D., Schanze K. S., Larionov O. V.: Visible Light-Induced Borylation of C–O, C–N, and C–X Bonds. *Journal of the American Chemical Society* 142 (2020), 1603–1613.
- [35] Kundu D., Roy T.: Ascorbic Acid Promoted Metal Free Borylation of Aromatic Diazonium Salts under Room Temperature. *B.N. Seal Journal of Science* 8 (2016), 114–117.
- [36] Shang Z., Pan J., Wang Z., Zhang Z., Wu J.: Transition-Metal-Free Radical Borylation Reactions. *European Journal of Organic Chemistry* 26 (2023).
- [37] Liu Q., Hong J., Sun B., Bai G., Li F., Liu G., Yang Y., Mo F.: Transition-Metal-Free Borylation of Alkyl Iodides via a Radical Mechanism. *Organic Letters* 21 (2019), 6597–6602.
- [38] Wei D., Liu T.-M., Zhou B., Han B.: Decarboxylative Borylation of mCPBA-Activated Aliphatic Acids. *Organic Letters* 22 (2019), 234–238.
- [39] Wang J., Shang M., Lundberg H., Feu K. S., Hecker S. J., Qin T., Blackmond D. G., Baran P. S.: Cu-Catalyzed Decarboxylative Borylation. *ACS Catalysis* 8 (2018), 9537–9542.
- [40] Olmstead W. N., Margolin Z., Bordwell F. G.: Acidities of water and simple alcohols in dimethyl sulfoxide solution. *The Journal of Organic Chemistry* 45 (1980), 3295–3299.
- [41] Gao D.: Acidities of Water and Methanol in Aqueous Solution and DMSO. *Journal of Chemical Education* 86 (2009), 864.
- [42] Roy K., Popelier P. L. A.: Predictive QSPR modeling of the acidic dissociation constant (pK_a) of phenols in different solvents. *Journal of Physical Organic Chemistry* 22 (2008), 186–196.
- [43] Krokhmaliuk Y., Kleban I., Rassukana Y. V., Grygorenko O. O.: Organocatalytic Decarboxylative Borylation of Cyclopropane N-Hydroxyphthalimide Esters. *The Journal of Organic Chemistry* 89 (2024), 2771–2776.
- [44] Cheng W.-M., Shang R., Zhao B., Xing W.-L., Fu Y.: Isonicotinate Ester Catalyzed Decarboxylative Borylation of (Hetero)Aryl and Alkenyl Carboxylic Acids through N-Hydroxyphthalimide Esters. *Organic Letters* 19 (2017), 4291–4294.

- [45] Lee K. Y., Kochi J. K.: Charge-transfer structures of aromatic EDA complexes with N-heteroatom-substituted pyridinium cations. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* (1992), 1011.
- [46] Hu D., Wang L., Li P.: Decarboxylative Borylation of Aliphatic Esters under Visible-Light Photoredox Conditions. *Organic Letters* 19 (2017), 2770–2773.
- [47] DING M.: „A Study of the Fluorine Effect in CH Borylation”. Dipl. Durham University, 2019.
- [48] Nagy B., Gonda Z., Földesi T., Fehér P. P., Stirling A., Tolnai G. L., Novák Z.: Photoinduced Decarboxylative Borylation of N-Hydroxyphthalimide Esters with Hypoboric Acid. *Organic Letters* 26 (2024), 2292–2296.
- [49] Candish L., Teders M., Glorius F.: Transition Metal Free, Visible Light Enabled Decarboxylative Borylation of Aryl N Hydroxyphthalimide Esters. *Journal of the American Chemical Society* 139 (2017), 7440–7443.
- [50] Dai J.-J., Teng X.-X., Fang W., Xu J., Xu H.-J.: Electrochemically promoted decarboxylative borylation of alkyl N-hydroxyphthalimide esters. *Chinese Chemical Letters* 33 (2022), 1555–1558.
- [51] Hong J., Liu Q., Li F., Bai G., Liu G., Li M., Nayal O. S., Fu X., Mo F.: Electrochemical Radical Borylation of Aryl Iodides. *Chinese Journal of Chemistry* 37 (2019), 347–351.
- [52] Kong X., Lin L., Chen Q., Xu B.: Radical generation from electroreduction of aryl and benzyl ammonium salts: synthesis of organoboronates. *Organic Chemistry Frontiers* 8 (2021), 702–707.
- [53] Wang R., Chen F., Jiang L., Yi W.: Electrochemical Thiolation and Borylation of Arylazo Sulfones with Thiols and B2pin2. *Advanced Synthesis Catalysis* 363 (2021), 1904–1911.
- [54] Du L., Sun L., Zhang H.: Photochemical and electrochemical C-N borylation of arylhydrazines. *Chemical Communications* 58 (2022), 1716–1719.
- [55] Du L., Zhang B., Ji S., Cai H., Zhang H.: Electrochemical borylation of nitroarenes. *Science China Chemistry* 66 (2022), 534–539.
- [56] Tsuda T., Hashimoto T., Saegusa T.: Cuprous tert-butoxide. New and useful metalation reagent. *Journal of the American Chemical Society* 94 (1972), 658–659.
- [57] Kubota M., Yamamoto A.: Synthesis, Reactions and Catalytic Properties of Stable Alkoxocopper, Phenoxocopper and Related Copper Complexes Containing Triphenylphosphine Ligands. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 51 (1978), 2909–2915.
- [58] Osakada K., Takizawa T., Tanaka M., Yamamoto T.: Mono- and dinuclear alkoxide copper complexes with PPh₃ ligands. *Journal of Organometallic Chemistry* 473 (1994), 359–369.
- [59] Börner C., Anders L., Brandhorst K., Kleeberg C.: Elusive Phosphine Copper(I) Boryl Complexes: Synthesis, Structures, and Reactivity. *Organometallics* 36 (2017), 4687–4690.
- [60] Laitar D. S., Müller P., Sadighi J. P.: Efficient Homogeneous Catalysis in the Reduction of CO₂ to CO. *Journal of the American Chemical Society* 127 (2005), 17196–17197.

- [61] Kaur U., Saha K., Gayen S., Ghosh S.: Contemporary developments in transition metal boryl complexes: An overview. *Coordination Chemistry Reviews* 446 (2021), 214106.
- [62] Babula D. J., Charman R. S. C., Jerome T. H., Horsley Downie T. M., Mahon M. F., Liptrot D. J.: Ring-Expanded N-Heterocyclic Copper(I) Boryl Complexes: The Structures of [(6-Dipp)CuBcat], [(6-Dipp)CuBneop], and [(6-Dipp)CuBhex]. *European Journal of Inorganic Chemistry* 26 (2023).
- [63] Horsley Downie T. M., Charman R. S. C., Hall J. W., Mahon M. F., Lowe J. P., Liptrot D. J.: A stable ring-expanded NHC-supported copper boryl and its reactivity towards heterocumulenes. *Dalton Transactions* 50 (2021), 16336–16342.
- [64] Charman R. S. C., Hobson J. A., Jackson R. A., Mahon M. F., Neale S. E., Liptrot D. J.: Acyclic Boryl Complexes of Copper(I). *Chemistry – A European Journal* 30 (2023).
- [65] Ríos P., See M. S., Handford R. C., Teat S. J., Tilley T. D.: Robust dicopper(μ -boryl) complexes supported by a dinucleating naphthyridine-based ligand. *Chemical Science* 13 (2022), 6619–6625.
- [66] Drescher W., Kleeberg C.: Terminal versus Bridging Boryl Coordination in N-Heterocyclic Carbene Copper(I) Boryl Complexes: Syntheses, Structures, and Dynamic Behavior. *Inorganic Chemistry* 58 (2019), 8215–8229.
- [67] Drescher W., Borner C., Kleeberg C.: Stability and decomposition of copper(μ -boryl) complexes: [(IDipp)Cu–Bneop], [(IDipp*)Cu–Bneop] and copper clusters. *New Journal of Chemistry* 45 (2021), 14957–14964.
- [68] Li B., Liang H., Vignesh A., Zhou X., Liu Y., Ke Z.: Updated Progress of the Copper-Catalyzed Borylative Functionalization of Unsaturated Molecules. *Molecules* 28 (2023), 2252.
- [69] Yang C., Zhang Z., Tajuddin H., Wu C., Liang J., Liu J., Fu Y., Czyzewska M., Steel P. G., Marder T. B., Liu L.: Alkylboronic Esters from Copper-Catalyzed Borylation of Primary and Secondary Alkyl Halides and Pseudohalides. *Angewandte Chemie* 124 (2011), 543–547.
- [70] Zhao H., Lin Z., Marder T. B.: Density Functional Theory Studies on the Mechanism of the Reduction of CO₂ to CO Catalyzed by Copper(I) Boryl Complexes. *Journal of the American Chemical Society* 128 (2006), 15637–15643.
- [71] Markin A. V., Markina N. E.: Experimenting with Plasmonic Copper Nanoparticles To Demonstrate Color Changes and Reactivity at the Nanoscale. *Journal of Chemical Education* 96 (2019), 1438–1442.
- [72] Bai Y., Yang T., Gu Q., Cheng G., Zheng R.: Shape control mechanism of cuprous oxide nanoparticles in aqueous colloidal solutions. *Powder Technology* 227 (2012), 35–42.
- [73] Dlouhy M., Kokalj A.: How adsorbed H, O, OH, and Cl affect plain adsorption of imidazole on copper. *Corrosion Science* 205 (2022), 110443.
- [74] Gossenberger F., Roman T., Groß A.: Equilibrium coverage of halides on metal electrodes. *Surface Science* 631 (2015), 17–22.

- [75] Li B., Wen W., Wen W., Guo H., Fu C., Zhang Y., Zhu L.: Application of Chitosan/Poly(vinyl alcohol) Stabilized Copper Film Materials for the Borylation of α , β -Unsaturated Ketones, Morita-Baylis-Hillman Alcohols and Esters in Aqueous Phase. *Molecules* 28 (2023), 5609.
- [76] Gholinejad M., Jeddi N., Pullithadathil B.: Agarose functionalized phosphorus ligand for stabilization of small-sized palladium and copper nanoparticles: efficient heterogeneous catalyst for Sonogashira reaction. *Tetrahedron* 72 (2016), 2491–2500.
- [77] Yeshchenko O. A.: Temperature effects on the surface plasmon resonance in copper nanoparticles. (2013).
- [78] Peng S., McMahon J. M., Schatz G. C., Gray S. K., Sun Y.: Reversing the size-dependence of surface plasmon resonances. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 107 (2010), 14530–14534.
- [79] Hu J., Liu P., Chen L.: Comparison of surface plasmon resonance responses to dry/wet air for Ag, Cu, and Au/SiO₂. *Applied Optics* 51 (2012), 1357.
- [80] Rostami-Tapeh-Esmaeil E., Golshan M., Salami-Kalajahi M., Roghani-Mamaqani H.: Synthesis of copper and copper oxide nanoparticles with different morphologies using aniline as reducing agent. *Solid State Communications* 334–335 (2021), 114364.
- [81] Coulter J. B., Birnie D. P.: Assessing Tauc Plot Slope Quantification: ZnO Thin Films as a Model System. *physica status solidi (b)* 255 (2017).
- [82] Andrade P. H., Volkringer C., Loiseau T., Tejeda A., Hureau M., Moissette A.: Band gap analysis in MOF materials: Distinguishing direct and indirect transitions using UV–vis spectroscopy. *Applied Materials Today* 37 (2024), 102094.
- [83] Heinemann M., Eifert B., Heiliger C.: Band structure and phase stability of the copper oxides Cu₂O, CuO and Cu₄O₃. *Physical Review B* 87 (2013), 115111.
- [84] Wang Y., Lany S., Ghanbaja J., Fagot-Revurat Y., Chen Y. P., Soldera F., Horwat D., Mücklich F., Pierson J. F.: Electronic structures of Cu₂O, Cu₄O₃, and CuO: A joint experimental and theoretical study. *Physical Review B* 94 (2016), 245418.
- [85] Gupta D., Meher S., Illyaskutty N., Alex Z. C.: Facile synthesis of Cu₂O and CuO nanoparticles and study of their structural, optical and electronic properties. *Journal of Alloys and Compounds* 743 (2018), 737–745.
- [86] Meyer B. K., Polity A., Reppin D., Becker M., Hering P., Klar P. J., Sander T., Reindl C., Benz J., Eickhoff M., Heiliger C., Heinemann M., Bläsing J., Krost A., Shokovets S., Müller C., Ronning C.: Binary copper oxide semiconductors: From materials towards devices. *physica status solidi (b)* 249 (2012), 1487–1509.
- [87] Pierson J., Thobor-Keck A., Billard A.: Cuprite, paramelaconite and tenorite films deposited by reactive magnetron sputtering. *Applied Surface Science* 210 (2003), 359–367.
- [88] Xu J., Li L., Yan Y., Wang H., Wang X., Fu X., Li G.: Synthesis and photoluminescence of well-dispersible anatase TiO₂ nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science* 318 (2008), 29–34.
- [89] Oldenburg S. J.: „Light Scattering from Gold Nanoshells”. Dissz. Rice University, 2000. URL: <https://nanocomposix.com/pages/mie-theory-calculator>.

- [90] Park J.-W., Jang H., Kim S., Choi S.-H., Lee H., Kang J., Wei S.-H.: Microstructure, optical property, and electronic band structure of cuprous oxide thin films. *Journal of Applied Physics* 110 (2011).
- [91] Purdy A. P., George C. F.: Structure and properties of heterometallic alkoxides containing copper(I). *Polyhedron* 14 (1995), 761–769.
- [92] Detoni S., Hadži D.: Hydroxyl bands in the infra-red spectra of organophosphoric and phosphinic acids. *Spectrochimica Acta* 20 (1964), 949–955.
- [93] Pitts J. J., Robinson M. A., Trotz S. I.: Diphenylphosphinate complexes of zirconium, vanadium and molybdenum. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 31 (1969), 3685–3690.
- [94] Guerrero G., Chaplais G., Hubert Mutin P., Le Bideau J., Leclercq D., Vioux A.: Grafting of alumina by diphenylphosphinate coupling agents. *MRS Proceedings* 628 (2000).
- [95] Borisenko A., Sergeyev N., Ustynyuk Y.: Deuterium isotope effects on the chemical shift of ^{31}P and on the spin-spin coupling constant $1J(^{31}\text{P}-^1\text{H})$. *Molecular Physics* 22 (1971), 715–719.
- [96] Kirst C., Zoller F., Bräuniger T., Mayer P., Fattakhova-Rohlfing D., Karaghiosoff K.: Investigation of Structural Changes of Cu(I) and Ag(I) Complexes Utilizing a Flexible, Yet Sterically Demanding Multidentate Phosphine Oxide Ligand. *Inorganic Chemistry* 60 (2021), 2437–2445.
- [97] Christiansen A., Li C., Garland M., Selent D., Ludwig R., Spannenberg A., Baumann W., Franke R., Börner A.: On the Tautomerism of Secondary Phosphane Oxides. *European Journal of Organic Chemistry* 2010 (2010), 2733–2741.
- [98] Cano I., Chapman A. M., Urakawa A., Leeuwen P. W. N. M. van: Air-Stable Gold Nanoparticles Ligated by Secondary Phosphine Oxides for the Chemoselective Hydrogenation of Aldehydes: Crucial Role of the Ligand. *Journal of the American Chemical Society* 136 (2014), 2520–2528.
- [99] Chatt J., Heaton B. T.: The hydrolysis of monochlorophosphine and monochloroarsine complexes of platinum(II): bridging phosphinato- and arsinato-groups. *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical* (1968), 2745.
- [100] Wong E. H., Bradley F. C.: Hydrolysis of chlorodiphenylphosphine complexes of molybdenum and palladium. *Inorganic Chemistry* 20 (1981), 2333–2335.
- [101] Schmidbaur H., Aly A. A. M., Schubert U.: Stabilization of a Phosphinic Anhydride R_2POPR_2 on Gold(I) and Formation of the Trinuclear Complex $(\text{R}_2\text{POAu})_3$ -Production of an Octahedral Structural Unit Ag_4Br by Clamping with $\text{R}_2\text{PN}(\text{R})\text{PR}_2$. *Angewandte Chemie International Edition in English* 17 (1978), 846–847.
- [102] Almenara N., Barquin M., Huertos M. A., Garralda M. A.: Oxidative Addition of Secondary Phosphine Oxides through Rh(I) Center: Hydrido-Phosphinito-Rh(III) Complexes and their Catalytic Activity in Hydrophosphinylation of Alkynes. *European Journal of Inorganic Chemistry* 2021 (2021), 4935–4945.
- [103] Dixon K. R., Rattray A. D.: Ligand properties of cis-(diphenylphosphinito)-(hydroxydiphenylphosphine)platinum and palladium complexes. *Inorganic Chemistry* 16 (1977), 209–211.

- [104] Carty A. J., Jacobson S. E., Simpson R. T., Taylor N. J.: Reactions of uncoordinated acetylenes held proximate to a metal. Products from the hydrolysis of cis-dichlorobis(3,3,3-trifluoropropynyldiphenylphosphine)palladium(II). *Journal of the American Chemical Society* 97 (1975), 7254–7262.
- [105] Cano I., Huertos M. A., Chapman A. M., Buntkowsky G., Gutmann T., Groszewicz P. B., Leeuwen P. W. N. M. van: Air-Stable Gold Nanoparticles Ligated by Secondary Phosphine Oxides as Catalyst for the Chemoselective Hydrogenation of Substituted Aldehydes: a Remarkable Ligand Effect. *Journal of the American Chemical Society* 137 (2015), 7718–7727.
- [106] Cano I., Martínez-Prieto L. M., Fazzini P. F., Coppel Y., Chaudret B., Leeuwen P. W. N. M. van: Characterization of secondary phosphine oxide ligands on the surface of iridium nanoparticles. *Physical Chemistry Chemical Physics* 19 (2017), 21655–21662.
- [107] Das D., Gopakumar G., Brahmmananda Rao C. V. S., Sivaraman N., Sivaramakrishna A., Vijayakrishna K.: Extraction and coordination behavior of diphenyl hydrogen phosphine oxide towards actinides. *Journal of Coordination Chemistry* 70 (2017), 3338–3352.
- [108] Walther B.: The coordination chemistry of secondary phosphine chalcogenides and their conjugate bases. *Coordination Chemistry Reviews* 60 (1984), 67–105.
- [109] Schulz K. H., Cox D. F.: Photoemission and low-energy-electron-diffraction study of clean and oxygen-dosed Cu₂O (111) and (100) surfaces. *Physical Review B* 43 (1991), 1610–1621.
- [110] Le D., Stolbov S., Rahman T. S.: Reactivity of the Cu₂O(100) surface: Insights from first principles calculations. *Surface Science* 603 (2009), 1637–1645.
- [111] Soldemo M., Stenlid J. H., Besharat Z., Ghadami Yazdi M., Önsten A., Leygraf C., Göthelid M., Brinck T., Weissenrieder J.: The Surface Structure of Cu₂O(100). *The Journal of Physical Chemistry C* 120 (2016), 4373–4381.
- [112] Nygren M. A., Pettersson L. G. M.: H₂O Interaction with the Polar Cu₂O(100) Surface: A Theoretical Study. *The Journal of Physical Chemistry* 100 (1996), 1874–1878.
- [113] McClenaghan N. D., Hu P., Hardacre C.: A density functional theory study of the surface relaxation and reactivity of Cu₂O(100). *Surface Science* 464 (2000), 223–232.
- [114] Önsten A., Göthelid M., Karlsson U. O.: Atomic structure of Cu₂O(111). *Surface Science* 603 (2009), 257–264.
- [115] Gloystein A., Nilius N., Goniakowski J., Noguera C.: Nanopyramidal Reconstruction of Cu₂O(111): A Long-Standing Surface Puzzle Solved by STM and DFT. *The Journal of Physical Chemistry C* 124 (2020), 26937–26943.
- [116] Chen H., Fan T., Ji Y.: CO₂ Reduction Mechanism on the Cu₂O(110) Surface: A First-Principles Study. *ChemPhysChem* 24 (2023).
- [117] Chang C.-C., Ku M.-S., Lien W.-H., Hung S.-F.: Unveiling the Bonding Nature of C₃ Intermediates in the CO₂ Reduction Reaction through the Oxygen-Deficient Cu₂O(110) Surface - A DFT Study. *The Journal of Physical Chemistry C* 126 (2022), 5502–5512.

- [118] Cao Y., Zhou P., Tu Y., Liu Z., Dong B.-W., Azad A., Ma D., Wang D., Zhang X., Yang Y., Jiang S.-D., Zhu R., Guo S., Mo F., Ma W.: Modification of TiO₂ Nanoparticles with Organodiboron Molecules Inducing Stable Surface Ti³⁺ Complex. *iScience* 20 (2019), 195–204.
- [119] Kleeberg C., Crawford A. G., Batsanov A. S., Hodgkinson P., Apperley D. C., Cheung M. S., Lin Z., Marder T. B.: Spectroscopic and Structural Characterization of the CyNHC Adduct of B₂pin₂ in Solution and in the Solid State. *The Journal of Organic Chemistry* 77 (2011), 785–789.
- [120] Werner R., O'Brien K.: The infra-red spectra of the Borate esters. *Australian Journal of Chemistry* 8 (1955), 355.
- [121] Dahlqvist M., Sillanpää R.: Structures and vibrational spectra of pinacol. Part 2. A new crystal form of pinacol: a key to the infrared spectroscopic identification of the G and T conformers in condensed phases. *Journal of Molecular Structure* 524 (2000), 141–149.
- [122] Ory H. A.: Infrared Absorption Frequencies of tert-Butoxy Group. *Analytical Chemistry* 32 (1960), 509–511.
- [123] Lynch C. T., Mazdiyasni K. S., Smith J. S., Crawford W. J.: Infrared Spectra of Transition Metal Alkoxides. *Analytical Chemistry* 36 (1964), 2332–2337.
- [124] Berger A., Ibrahim A., Hales T. A., D'Angelo A. M., Buckley C. E., Paskevicius M.: Alkali metal alkoxyborate ester salts; a contemporary look at old compounds. *Dalton Transactions* 53 (2024), 3638–3653.