

Vízoldható foszfin tartalmú Ru(II)-komplexek alkalmazása környezeti szennyezők felszámolására

Tudományos Diákköri Dolgozat

Forgács Viktória

Kémia BSc

Témavezető:

Dr. Horváth Henrietta
tudományos munkatárs

DEBRECENI EGYETEM
Természettudományi és Technológiai Kar
Fizikai Kémiai Tanszék
2014

Tartalom

1. Bevezetés.....	3
2. Irodalmi áttekintés.....	4
3. Kísérleti rész.....	7
3.1. Felhasznált anyagok, vegyszerek.....	7
3.2. [$\{\text{RuCl}_2(p\text{-cimol})\}_2$] dimer komplex előállítása	7
3.3. [$\text{RuCl}_2(p\text{-cimol})(\text{pta})$] (1) komplex előállítása	7
3.4. [$\text{RuCl}_2(p\text{-cimol})(\text{mtppms})$] (2) komplex előállítása.....	8
3.5. Kalibráció.....	9
4. Eredmények és kiértékelésük	11
5. Összefoglalás.....	19
6. Summary.....	20
7. Köszönetnyilvánítás	21
8. Irodalomjegyzék.....	22

A dolgozatban használt rövidítések

pta: 1,3,5-triaza-7-foszfaadamantán

p-cimol: 1-metil-4-(1-metiletil)benzol

TON: katalitikus ciklusszám (átalakult szubsztrátum)/(katalizátor), [mol/mol]

TOF: óránkénti katalitikus ciklusszám (átalakult szubsztrátum)/(katalizátor*idő), [mol/mol*h]

mtpms: meta-monoszulfonált-trifenilfoszfin Na-sója

NMR: mágneses magrezonancia spektroszkópia

1. Bevezetés

Napjaink egyik legfőbb problémája a környezetszennyezés, melynek egyik okozója az ipari tevékenység. A környező országokhoz képest lényegesen előbbre tartunk a környezetvédelem szempontjából, de alaposan elmaradunk az Európai Unió szintjétől. Az emberiség az ipari termelés környezetvédelmi problémáival komolyan csak az utóbbi évtizedekben kezdett el foglalkozni, így a működő üzemek többségének tervezésekor a környezetvédelemre egyáltalán nem gondoltak. A környezetvédelem az esetek jelentős részében csak a fizikailag könnyen megfogható és kezelhető anyaghulladékok összegyűjtését, kezelését, elégetését vagy hulladéktemetőben való elhelyezését jelenti.

A talajba és a vizekbe kerülő leggyakoribb szennyezők a nehézfémek, gyógyszerek és metabolitjaik, illetve a halogénezett alifás és aromás szénhidrogének. A halogénezett oldószerek káros egészségügyi hatása már régóta ismert, ezért is nagyon fontos ezen környezeti szennyezők felszámolása.

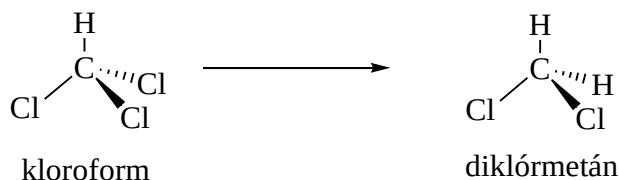
Az ENVIKUT projekt az ilyen és ezekhez hasonló szerves és szervetlen anyagok kémiai eljárásokkal történő felszámolását, illetve teljes vagy részben való ártalmatlanítását tűzte ki célul. A projekt egyik ága a redukciós csoport, melynek munkájába kapcsolódtam be a tanszéken működő kutatócsoport révén. A redukciós alprojekt egyik célja a halogénezett szénhidrogének lebontása katalitikus redukcióval.

2. Irodalmi áttekintés

A katalízis a kémiai reakciók egy olyan sajátos fajtája, ahol a reaktánsok mellett katalizátorokat is használnak. A katalizátor alkalmazásával a folyamat gyorsítható, ilyenkor egy alacsonyabb aktiválási energiájú úton játszódik le a reakció. Attól függően, hogy a reagáló anyagok és a katalizátor egy fázisban vannak homogén-, ha különböző fázisban vannak, akkor heterogén katalízisról beszélünk.

A homogén katalízis során tehát a katalizátor, a reaktánsok és a termékek egyazon fázisban vannak. Előnye, hogy a katalizátor teljes mennyisége részt vesz a reakcióban, vagyis az összes fématom egy-egy aktív helyet tud létesíteni. A rendszer hátránya, hogy a katalizátorok többnyire érzékenyek, oxigén vagy magasabb hőmérséklet hatására elbomlanak. Homogén katalízisnél általában átmenetifémeket, platinafémeket alkalmaznak. További hátrány, hogy ezen fémkomplexek drágák, és regenerálásuk is költséges. Épp emiatt számos módszerrel próbálkoztak, annak érdekében, hogy a fémorganikus katalizátort a reakció végén visszanyerjék. A legjobb megoldásnak a két fázisú homogén katalízis bizonyult, melynek során a szubsztrátum és a termék az egyik, míg a katalizátor a másik fázisban van jelen, így az könnyen visszanyerhető a folyamat végén. A két fázis miatt szükséges viszont a folyamatos kevertetés, mivel a reakció vagy a fázisok határán játszódik le, vagy a szubsztrátum a másik fázisba kerülve koordinálódik a katalizátorhoz és a katalízist követően a termék visszakerül a szerves fázisba.[1]

A dehalogénezés az egyik legrégebbi reakció, melyről a szerves kémiai irodalomban beszámoltak. Az elmúlt évtizedekben jelentősége egyre jobban megnőtt. A dehalogénezés során a szén-halogén kötés felszakad és a halogénatom helyére egy hidrogénatom kapcsolódik be. Ezt a folyamatot hidrodehalogénezésnek nevezzük. Például a kloroform esetében:



A szén-halogén kötés reakcióképességét több tényező befolyásolja: a halogénatom minősége, annak környezete, illetve a redukálószer és a reakció körülményei. A C-X kötés reakcióképessége (általában: $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$) annak erősségétől függ, vagyis minél kisebb a

disszociációs energia annál reaktívabb. Az eltérő reakcióképesség ezáltal lehetőséget ad két különböző C-X kötés esetén a vegyület szelektív dehalogénezésére úgy, hogy a molekulában az erősebb kötés megmarad, a gyengébb kötés pedig felszakad.[2]

Irodalomból olvashatunk arról, hogy Bényei és munkatársai különböző Ru-komplexeket hatékonyan alkalmaztak halogéntartalmú vegyületek dehalogénezési reakcióiban. Az 1. táblázatból látható, hogy az alkalmazott vízoldható Ru-komplexek hatékonyan katalizálják az alifás- és benzil-halogenidek transzfer hidrodehalogénezését, Na-formiát jelenlétében.[3]

1. táblázat: Különböző halogenidek hidrodehalogénezése

Sorszám	Szubsztrát	Katalizátor		
		$\text{RuCl}_2(\text{TPPMS})_2^a$	$\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{pta})_3(\text{tos})_2^b$	$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$
		TON		
1	CCl_4	478	88	64 ^c
2	CHCl_3	80	6	
3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$	291	n.d.	26 ^d
4	1-Cl-hexán	3	46	
5	1-Br-hexán	10	56	
6	1-I-hexán	68	86	
7	1-Cl-ciklohexán	2	5	
8	1-Br-ciklohexán	16	10	
9	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$	0	0	

^a 25 mmol HCOONa, 15 mL H_2O , 0.011 mmol $[\text{RuCl}_2(\text{TPPMS})_2]$, 0.05 mmol TPPMS, 8 mmol szubsztrát, 80°C, 3 h

^b 25 mmol HCOONa, 5 mL H_2O , 0.005 mmol $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{pta})_3(\text{tos})_2]$, 8 mmol szubsztrát, 80°C, 3 h

^c 1.1 atm H_2 , 10 mL xilol-EtOH (1:1), 0.1 mmol $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, 50 mmol CCl_4 , 25°C, 5 nap

^d 6 mmol HCOOLi, 10 mL dioxán, 0.05 mmol $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, 2 mmol szubsztrát, reflux, 6 h

Célul tűztük ki, hogy a tanszékünkön széles körben tanulmányozott $[\{\text{RuCl}_2(p\text{-cimol})\}]_2$ dimer prekuzort és vízoldható foszfinok hozzáadásával nyerhető vízoldható komplexeket kipróbáljuk a halogéntartalmú vegyületek redukzív dehalogénezésében.

Projekt munkám keretein belül a kloroform hidrodehalogénezési reakcióját vizsgáltam meg. A halogénezett alifás szénhidrogének közé tartozó, szintelen, kellemes szagú, vízben rosszul, szerves oldószerekben viszont jól oldódó szerves vegyület. A szerves molekulákat általában jól oldja, így az egyik legelterjedtebb oldószer. Korábban gőzeit altatásra használták kábító, narkotikus hatásai miatt. Ma már viszont nem alkalmazzák szívbénító és májkárosító, illetve feltételezhető rákkeltő hatása miatt.

A kloroformmal végzett mérések során megállapított legideálisabb körülmények között egyéb halogénezett szubsztrátokat is vizsgáltam. Ilyen a szén-tetraklorid, mely szintén elterjedt anyag a szerves szintetikus kémiában. Régebben tűzoltásra és hűtőanyagként egyaránt alkalmazták. Szobahőmérsékleten színtelen, jellegzetes édeskés, bódító szagú, erősen fénytörő folyadék. A kloroformhoz hasonlóan nem elegyedik vízzel, szerves oldószerekben viszont szintén oldódik. Nem gyúlékony és nem éghető vegyület, de bomlása során igen mérgező foszgén képződik. A szén-tetraklorid önmagában is mérgező, környezetkárosító és karcinogén hatású. Altató hatása is van, de gyengébb, mint a kloroformé. Súlyosan károsítja a vesét és a májat. Bőrrel huzamosabb ideig érintkezve bőrgyulladást okoz.

A halogénezett alifás szénhidrogének mellett gyűrűs és aromás vegyületek hidrodehalogénezési reakcióit ugyancsak vizsgáltam. Különböző halogénatomokat (Br, Cl, I) tartalmazó ciklohexil- és benzolszármazékokat alkalmaztam szubsztrátként.

P. Dyson és munkacsoportja szintetizálta elsőként az általam szintén alkalmazott $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimol})(\text{pta})]$ komplexet, melynek rákellenes hatását tanulmányozták, erről egy közlemény jelent meg [4]. A $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimol})(\text{pta})]$ mellett a $[\text{RuCl}(p\text{-cimol})(\text{pta})_2]\text{Cl}$ képződéséről is beszámoltak. Mindkét vegyületet hatékonyan alkalmazták benzol kétfázisú hidrogénezési reakcióiban (2. táblázat). A reakció során a pta-t tartalmazó komplexből foszfin nélküli hárommagvú klaszterek jöttek létre [5].

2. táblázat: Benzolszármazékok hidrogénezése

Sorszám	Szubsztrát	Katalizátor	TOF
1	C_6H_6	1	170
2	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Me}$	1	130
3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Et}$	1	122
4	C_6H_6	2	488
5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Me}$	2	365
6	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Et}$	2	245
7	C_6H_6	3	150
8	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Me}$	3	129
9	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Et}$	3	72

Katalizátorok: 1 $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimol})(\text{pta})]$, 2 $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimol})(\text{mtppts})]$, 3 $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimol})(\text{pta})_2]^+$

Reakciókörülmények: 30 mg katalizátor, 10 mL H_2O , 1 mL szubsztrát, 60 atm H_2 , 90°C, 1 h

3. Kísérleti rész

3.1. Felhasznált anyagok, vegyszerek

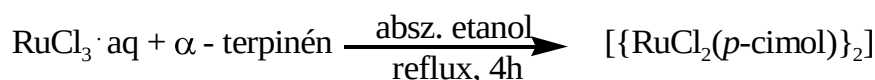
A komplexek előállításához szükséges ruténium(III)-klorid hidrát vegyület a Johnson-Matthey, az α -terpinén (85%-os) a Sigma Aldrich terméke volt. A kísérletek során alkalmazott oldószereket a VWR Kft., valamint a Molar Kft. szállította, vizes közegként desztillált vizet használtam.

A reakciónál használt hidrogén gáz, és az inert körülmény biztosításához alkalmazott argon gáz a Messer cég termékei.

A vízoldható foszfinokat (pta [6], mtpms [7]) az irodalmi leírások alapján állították elő a Fizikai Kémiai Tanszék munkatársai.

3.2. $[\{\text{RuCl}_2(p\text{-cimol})\}_2]$ dimer komplex előállítása

A komplexet a tanszéken már ismert módon állítottam elő [8,9]. Elsőként bemértem 0,885 g (4,25 mmol) $\text{RuCl}_3 \cdot \text{aq}$ -t egy kisebb méretű körtelombikba és feloldottam 50,0 mL absz. etanolban, majd hozzáadtam 7,5 mL (85%-os) α -terpinént. Az elegyet 4 órán keresztül reflux hőmérsékleten kevertettem. A reakció végén már lehűlés közben elkezdett kikristályosodni a komplex. Ezután éjszakára a hűtőbe tettem, majd másnap Schlenk szűrőn szűrve vörös színű szilárd anyagot kaptam.



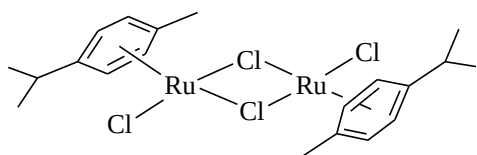
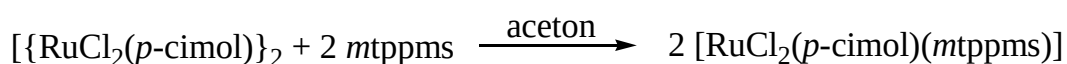
3.3. $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimol})(\text{pta})]$ (1) komplex előállítása

A komplexet az irodalomban leírtak alapján készítettem el [10]. Az előzőekben előállított dimerből 150,0 mg-ot (0,245 mmol) 20 mL acetonban, egy másik Schlenkben pedig 77,0 mg (0,49 mmol) pta-t 15 mL acetonban oldottam fel enyhe melegítés közben. Ezt követően inert körülmények között a két elegyet összeöntöttem, és szinte azonnal csapadékkiválást tapasztaltam. Ezután körülbelül 20 percen keresztül kevertettem még melegítés közben az oldatot, majd vákuum segítségével eltávolítottam az oldószert. Világos narancssárga színű szilárd anyagot kaptam.

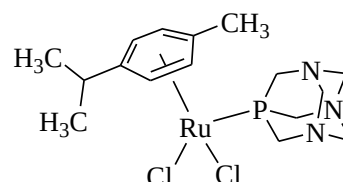


3.4. $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimol})(\text{mtppps})]$ (2) komplex előállítása

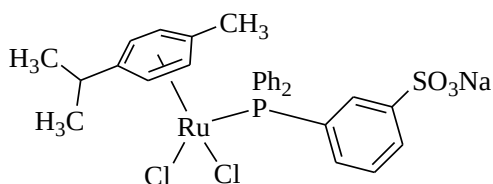
Az előzőekben előállított $[\{\text{RuCl}_2(p\text{-cimol})\}_2]$ dimerből az irodalomban [11] leírtaktól eltérő módon állítottam elő a $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimol})(\text{mtppps})]$ komplexet. A dimerből 100,0 mg-ot (0,163 mmol) 15 mL acetonban, egy másik Schlenkben pedig 130,7 mg (0,327 mmol) *mtppps*-t 10 mL acetonban oldottam fel enyhe melegítés közben. Ezt követően inert körülmények között a két elegyet összeöntöttem, és szinte azonnal csapadékkiválást tapasztaltam. Ezután körülbelül 20 percen keresztül kevertettem még enyhe melegítés közben a bordó színű oldatot, majd vákuum segítségével eltávolítottam az oldószert. Vörös színű szilárd anyagot kaptam. A komplex NMR spektrumai az irodalmi adatokkal egyezést mutatnak.



1. ábra: $[\{\text{RuCl}_2(p\text{-cimol})\}_2]$



2. ábra: $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimol})(\text{pta})]$ (1)

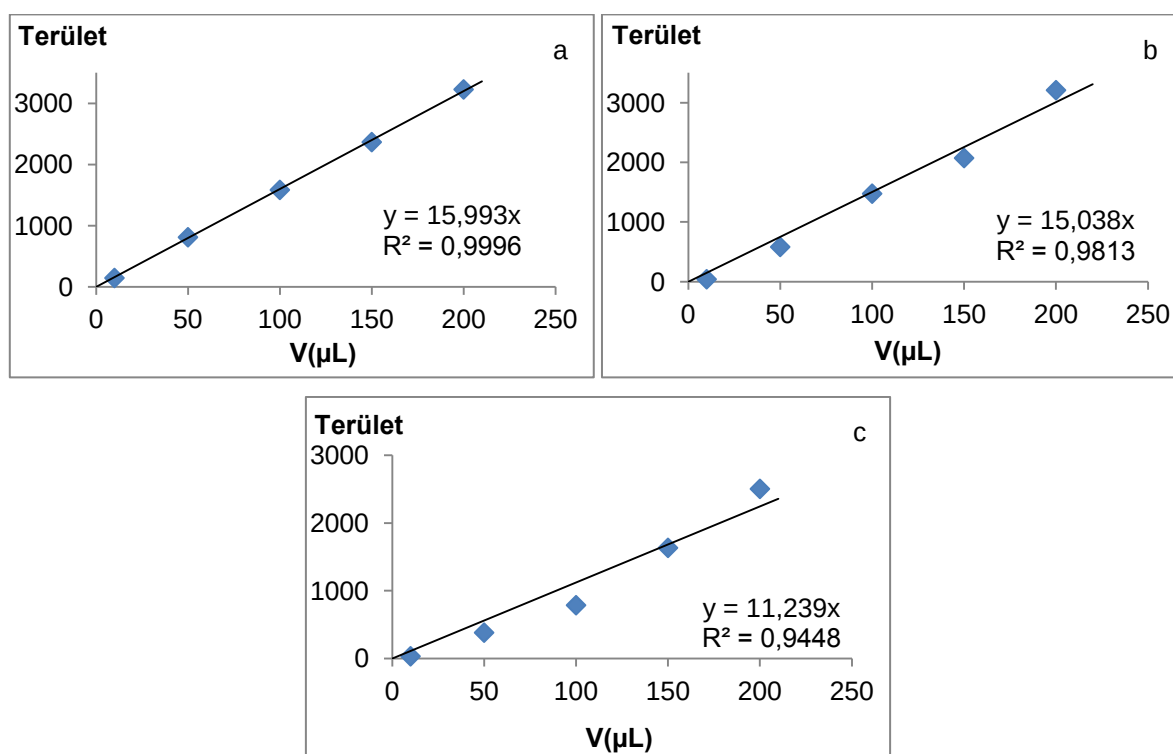


3. ábra: $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimol})(\text{mtppps})]$ (2)

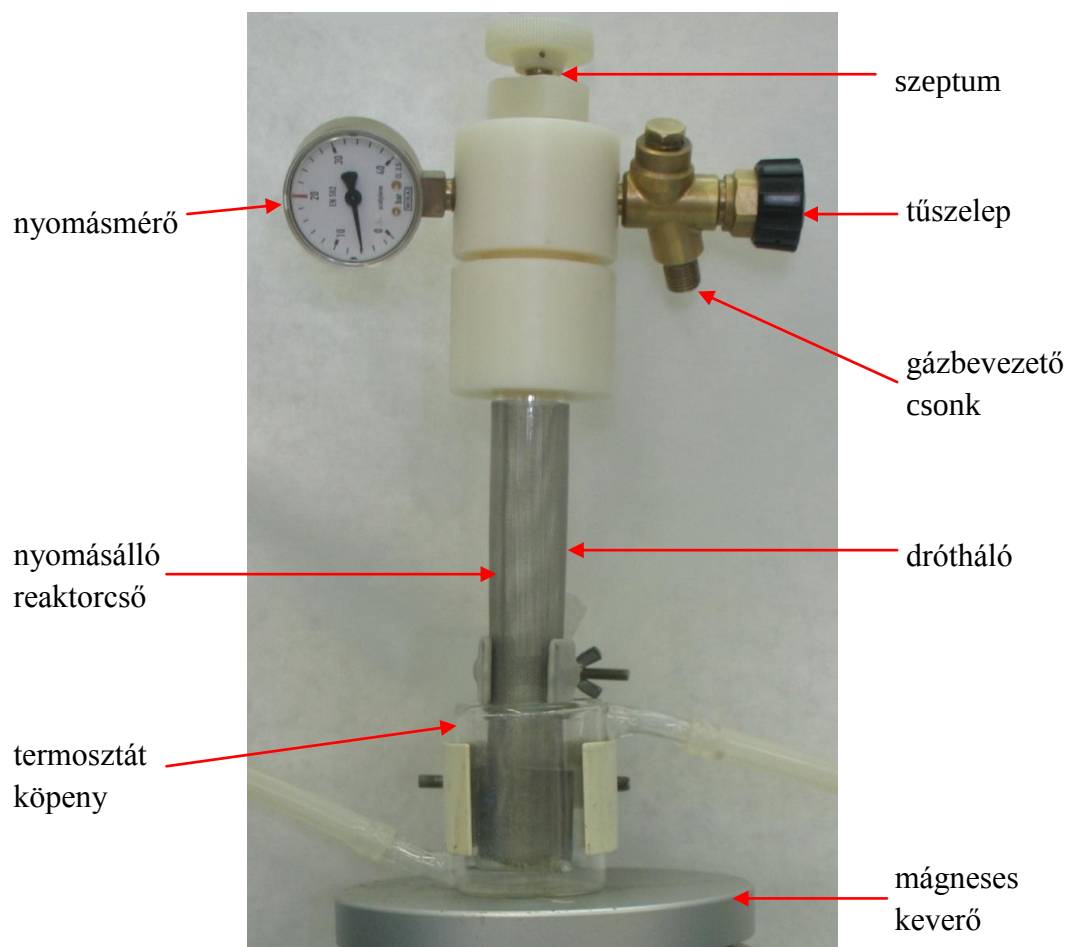
3.5. Kalibráció

Kísérleteimet az előzőekben leírt módon előállított $[{\text{RuCl}_2(p\text{-cimol})}]_2$ dimer komplex előállításával kezdtem. Az aromás csoportot tartalmazó félszendvics Ru-komplexek prekursorai viszonylag könnyen előállíthatók, esetünkben az alfa-terpinén RuCl_3 hatására bekövetkező diszproporciójával. A dimerben a klorid hidak könnyen felhasíthatóak különböző ligandumok hozzáadásával, így foszfin (pta) hozzáadásával kaptam a $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimol})(\text{pta})]$ -kompleket, amely a reakcióim katalizátoraként szolgált. Első lépésként a komplex 4,63 mg-jának (0,01 mmol) bemérésével kezdtem, majd a nyomásálló cső (4. ábra) lezárása és alapos kivákuumozása után inert (argon gáz) körülmények között 0,5 mL vízben feloldottam. Ezután hozzáadtam 136,0 mg (2 mmol) Na-formiátot 0,5 mL vízben oldva. Az elegy színe 10 perc keveredés után narancssárgáról citromsárgára változott, ekkor hozzáadtam 1 mmol szubsztrátot. Végül megtöltöttem a csövet 10 bar nyomású hidrogéngázzal és 80°C-on végeztem a reakciókat.

A reakcióknál használt szubsztrátok igen illékony vegyületek, némely terméket gázkromatográfiás módszerrel nem lehetett meghatározni. Így egyes kísérleteket nehéz volt reprodukálni, illetve meghatározni azok milyen mértékben mentek végbe. Minden esetben alkalmaztam belső standard-ot (naftalint), mely által már kiszámolható volt az adott reakció konverziója. A szén-tetraklorid esetében kalibrációs méréseket végeztem a naftalinra nézve. Szobahőmérsékleten 5 mintát készítettem, melyekbe 10,0 mg naftalint, növekvő mennyiségű szubsztrátot (10,0 μL ; 50,0 μL ; 100,0 μL ; 150,0 μL ; 200 μL) és 1,5 mL toluolt mértem be, majd a gázkromatográfiás mérés után a standard-re kapott területeket ábrázoltam a szén-tetraklorid mennyiségének függvényében (4.a ábra). 40°C és 60°C-on a kalibrációs egyeneseket kémcsövekben fél órás kevertetéssel, 1 mL víz hozzáadásával készítettem. A lehűtést követően 1,5 mL toluollal extraháltam, majd magnézium-szulfáton való szűrés után az előbb leírtak szerint analizáltam a mintákat és ábrázoltam a kapott eredményeket (4.b,c ábra).



4. ábra: Különböző hőmérsékleteken végzett kalibrációk

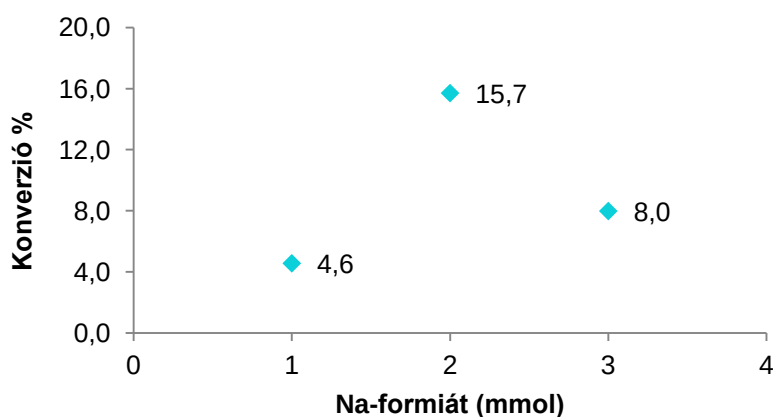


5. ábra: Nyomásálló cső

4. Eredmények és kiértékelésük

A reakcióelegyet a benzil-klorid kivételével minden esetben 1 mL toluollal extraháltam, majd magnézium-szulfáton szárítottam. Ezt követően a dehalogénezésnél elért konverziót könnyen kiszámoltam, mivel a gázkromatográfiás mérés során a különböző termékek jelei jól elkülöníthetőek voltak.

Méréseim során először a kloroform $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimol})(\text{pta})]$ komplex által katalizált dehalogénezésének Na-formiát függését vizsgáltam, mivel Bényei és munkatársai az általuk vizsgált transzfer hidrodehalogénezési reakciók során ezt a hidrogénforrást találták a legalkalmasabbnak. Az alábbi grafikonon (6. ábra) látszik, hogy a legnagyobb konverziót, 15,7%-ot 2 mmol Na-formiát alkalmazásánál sikerült elérnem, így a további reakciók során ezzel az anyagmennyiséggel dolgoztam.



6. ábra: A kloroform dehalogénezési reakciójának Na-formiát függés

Reakciókörülmények: 1 mmol kloroform; 0,01 mmol **1** komplex; 1 mL H₂O; 2 h; 80°C

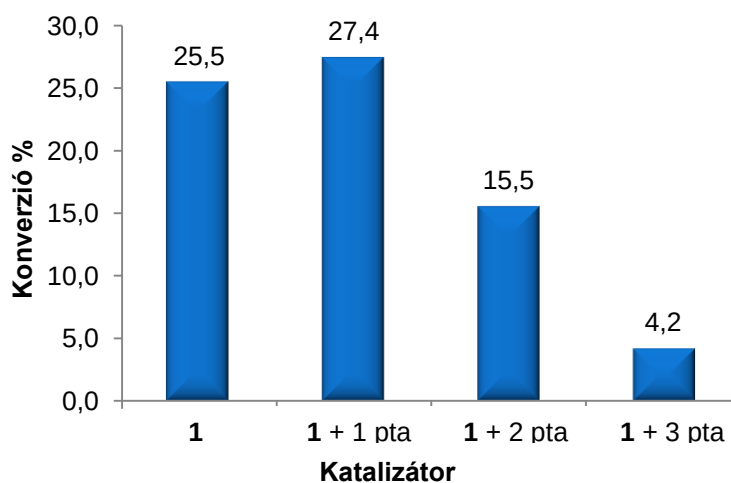
Ezt követően a hidrogénforrás hatását vizsgáltam a kloroform dehalogénezési reakciójában. A legnagyobb konverziót (25,5%-ot) 10 bar hidrogén nyomás és Na-formiát együttes alkalmazásával értem el, ez látható a 3. táblázatban.

3. táblázat: A hidrogénforrás hatása a kloroform dehalogénezési reakciójára

Sorszám	H ₂ forrás	p (bar)	Konverzió %	Termék
1.	-	5	0,2	diklórmétán
2.	Na-formiát (2mmol)	-	15,7	diklórmétán
3.	Na-formiát (2mmol)	10	25,5	diklórmétán

Reakciókörülmények: 1 mmol kloroform; 0,01 mmol **1** komplex; 1 mL H₂O; 2 h; 80°C

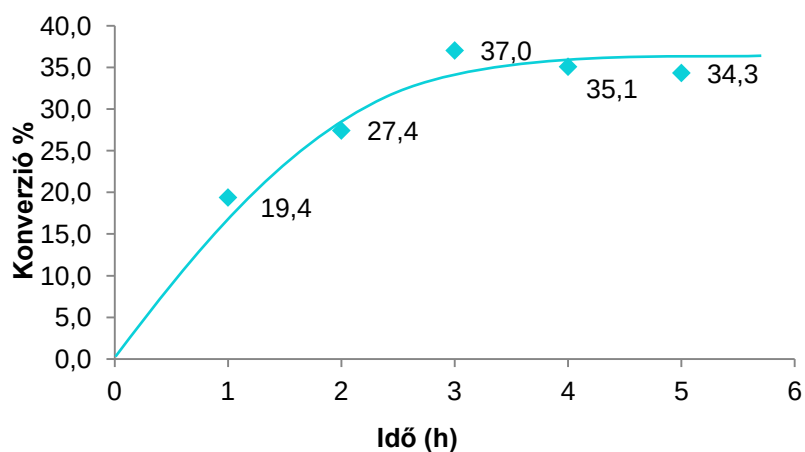
Korábbi kísérletekből ismert, hogy $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimol})(\text{pta})]$ komplexből pta felesleg hatására több foszfinos komplexek alakulnak ki, ezért indokolt volt foszfinfüggést végezni. A kloroform dehalogénezésének pta függésének mérésénél a reakcióelegyhez 1 ekv. pta-t hozzáadva magasabb konverziót értem el. További 2 és 3 ekv. pta hozzáadásánál a konverzió csökkenése figyelhető meg. Feltehetően foszfin felesleg jelenlétében olyan több foszfint tartalmazó komplexek képződnek, melyek nem vagy csak kisebb mértékben katalizálják a reakciót. Ezt mutatja a 7. ábra.



7. ábra: A kloroform dehalogénezési reakciójának foszfin függése

Reakciókörülmények: 1 mmol kloroform; 0,01 mmol **1** komplex; 2 mmol Na-formiát; 1 mL H_2O ; 2 h; 80°C ; 10 bar H_2

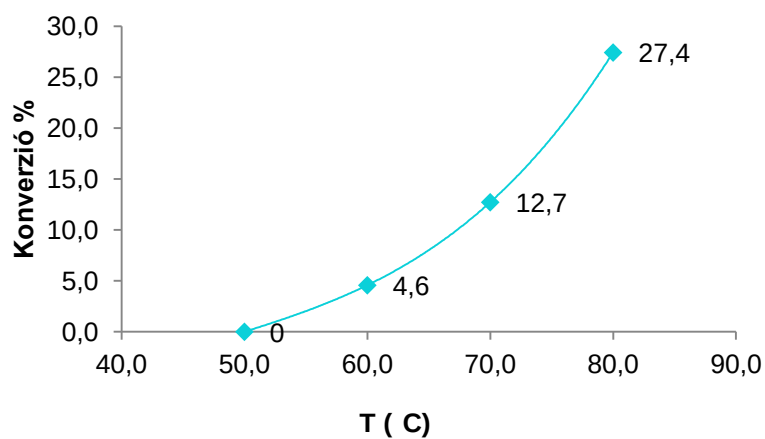
A kloroform $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimol})(\text{pta})]$ komplex által katalizált dehalogénezésének időfüggését vizsgálva kezdetben az idő növekedésével a konverzió nő. 3 óra eltelte után a konverzió nem nő tovább a diklórmétánra nézve, ez jól látható a 8. ábrán. Feltételezhetően a képződött diklórmétán is dehalogéneződik, a belőle képződő termék, a metilén-klorid már gáz halmazállapotú, amely az alkalmazott gázkromatográfiás analitikával nem mérhető.



8. ábra: A kloroform dehalogénezési reakciójának időfüggése

Reakciókörülmények: 1 mmol kloroform; 0,01 mmol **1** + 1 pta komplex; 2 mmol Na-formiát; 1 mL H₂O; 80°C; 10 bar H₂

A kloroform dehalogénezési reakciójának hőmérsékletfüggése során 50°C-on 2 óra alatt a reakció nem indul meg. A hőmérséklet növelésével azonban fokozatosan egyre nagyobb mennyiségben keletkezett diklórmétán. Ezt szemlélteti a 9. ábra.

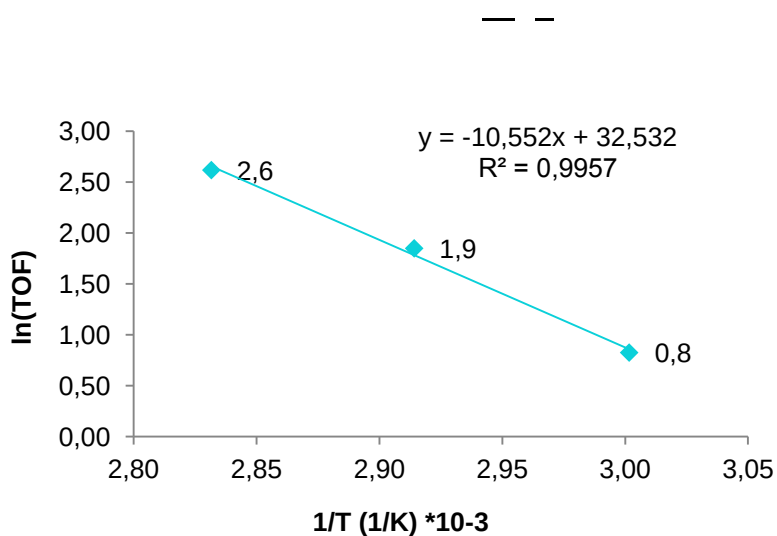


9. ábra: A kloroform dehalogénezési reakciójának hőmérsékletfüggése

Reakciókörülmények: 1 mmol kloroform; 0,01 mmol **1** + 1 pta komplex; 2 mmol Na-formiát; 1 mL H₂O; 2 h; 10 bar H₂

A legnagyobb konverziót 80°C-on értem el. Az így mért konverziók exponenciális növekedése eredményeként kiszámolható a rendszer aktiválási energiája (E_a) az Arrhenius-egyenlet segítségével.

Az egyenlet megadja, hogy a reakciósebességi állandó (k) hogyan függ a hőmérséklettől (T) és az aktiválási energia (E_a) értékétől. A reakciók során elért konverziók által megadható az egyes hőmérsékletekhez tartozó TOF (Turnover Frequency) érték, amely megfelel a reakciósebességi állandónak. A TOF nem más, mint az óránkénti katalitikus ciklusszám, ami az átalakult szubsztrátum és a katalizátor*idő hányadosa. A természetes logaritmus alkalmazásával, az $\ln(k)$ az $1/T$ függvényében ábrázolva egy egyenest eredményez (10. ábra), melynek a meredeksége megadja az E_a -t. Az összefüggés segítségével meghatározott látszólagos aktiválási energia 87,7 kJ/mol-nak adódott. Az aktiválási energia helyett helyesebb a reakció hőmérséklet érzékenysége jellemző adatként kezelni ezt az értéket (tulajdonképpen a reakciósebesség hőmérsékleti koefficiense), hiszen nem tudjuk meghatározni az elemi lépések (katalizátor kialakulása, hidrogén aktiválása, hidrogén bikarbonáttal való kölcsönhatása, stb) hozzájárulását.



10. ábra: Aktiválási energia meghatározása

A kloroform dehalogénezési reakcióját nemcsak foszfin, hanem karbén tartalmú komplexszel szintén tanulmányoztam. A $[\text{RuCl}_2(\text{bmim})(p\text{-cimol})]$ (**3**) komplexszel vizsgálva a 4. táblázat eredményei alapján látható, hogy a kevésbé vízoldható karbént tartalmazó komplex kisebb mértékben katalizálja a reakciót, mint a foszfin tartalmú $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimol})(\text{pta})]$ komplex. A katalizátorhoz további foszfint adva a diklórmétán képződése nagyobb mértékben megy végbe.

4. táblázat: A kloroform $[\text{RuCl}_2(\text{bmim})(p\text{-cimol})]$ komplex által katalizált dehalogénezése

Sorszám	Katalizátor	Konverzió %
1.	3	17,2
2.	3 + 1 pta	21,6

Reakciókörülmények: 1 mmol kloroform; 0,01 mmol **3** komplex; 2 mmol Na-formiát; 1 mL H_2O ; 2 h; 80°C ; 10 bar H_2

A kloroformot követően a szén-tetraklorid dehalogénezését vizsgáltam, mivel a hidrodehalogénezésének első lépésben keletkező terméke a kloroform. A legideálisabbnak bizonyult reakciókörülmények között az 5. táblázatban látható, hogy a pta ligandummal 52,7%-os, míg a mtppps-el 40,0%-os konverziót értem el vizes közegben. Mivel a $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimol})(\text{mtppps})]$ komplexszel végzett kísérleteknél azt tapasztaltam, hogy a komplex átoldódik a szerves fázisba, a reakciót kipróbáltam metanolban. Így teljesen homogén rendszert kaptam és a konverzió is jelentősen megnőtt, viszont a kromatogrammban nem volt látható a diklórmétán csúcsa, mert a metanol elfedte azt. Próbálkoztam különböző szerves oldószerrel történő extrakcióval, de a metanol a legtöbbel elegyedik vagy pl. a hexánnal, amivel nem elegyedik nem volt sikeres az extrakció.

5. táblázat: A szén-tetraklorid különböző komplexek által katalizált dehalogénezési reakciója

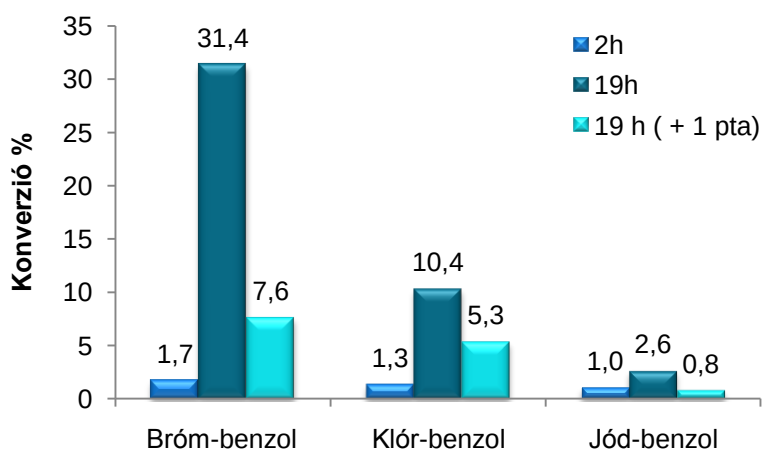
Sorszám	Katalizátor	Oldószer	Konverzió %	K.össz%	Termékek
1.	1 + 1 pta	víz (1ml)	10,1/42,6	52,7	diklórmétán/kloroform
2.	2 + 1 mtppps	víz (1ml)	2,7/37,3	40,0	diklórmétán/kloroform
3.	2 + 1 mtppps	metanol (1ml)	-	76,0	kloroform

Reakciókörülmények: 1 mmol szén-tetraklorid; 0,01 mmol katalizátor (**1,2**); 2 mmol Na-formiát; 2 h; 80°C ; 10 bar H_2

Kísérleteim során az alifás halogénezett szénhidrogének mellett aromás halogéntartalmú vegyületeket (mint például a halogén-benzolok) is alkalmaztam szubsztrátként.

A 11. ábrán látható, hogy nagyobb konverziók hosszabb, 19 órás reakciók esetében érhetőek el. A dehalogénezés a halogénatomokat tekintve minden esetben a bróm > klór > jód sorrendben ment nagyobb mértékben plusz foszfin hozzáadása nélkül.

Érdekessége a reakciónak, hogy az esetek többségében nem kizárólagosan a redukzív dehalogénezésének terméke a benzol képződött, hanem a ciklohexil-származékok is megjelentek, vagyis a dehalogénezés mellett a hidrogénezés is lejátszódott.



11. ábra: Halogén-benzolok dehalogénezési reakciója

Reakciókörülmények: 1 mmol szubsztrát; 2 mmol Na-formiát; 0,01 mmol **1** komplex; 1 mL H₂O; 80°C; 10 bar H₂

További érdekesség, hogy a reakciók során gyűrűfelnyílás következett be és ennek eredményeként hexán képződött. A halogén-benzolok redukzív dehalogénezése során megjelenő ciklohexil-származékok miatt közvetlenül a ciklohexil-származékok szubsztrátumként való felhasználásával ugyancsak kiviteleztem a reakciókat. Az eredményeket összefoglaló 6. táblázatból látható, hogy ezeknek a szubsztrátumoknak a redukzív dehalogénezése hosszabb reakcióidők alatt nagyobb mértékben következik be, mint a benzol-származékoké és igazolást nyert az is, hogy a gyűrűfelnyílás ugyancsak bekövetkezik, melynek eredményeként nagyobb mennyiségben képződött hexán.

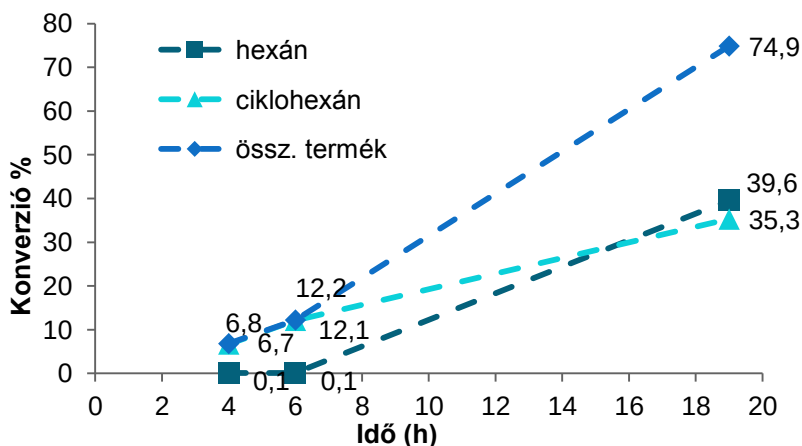
6. táblázat: Ciklohexil-halogenidek dehalogénezése

Sorszám	Katalizátor	Szubsztrát	Idő (h)	Konverzió %	K.össz%	Termékek
1.	1	ciklohexil-bromid	19	2,0/9,8	11,8	hexán, ciklohexán
2.	1 + 1 pta	ciklohexil-bromid	4	0,1/6,7	6,8	hexán, ciklohexán
3.	1 + 1 pta	ciklohexil-bromid	6	0,1/12,1	12,2	hexán, ciklohexán
4.	1 + 1 pta	ciklohexil-bromid	19	39,6/35,3	74,9	hexán, ciklohexán
5.	1	ciklohexil-klorid	19	1,5/3,0	4,5	hexán, ciklohexán
6.	1 + 1 pta	ciklohexil-klorid	4	-	0,1	ciklohexán
7.	1 + 1 pta	ciklohexil-klorid	19	4,3/3,1	7,4	hexán, ciklohexán
8.	1	ciklohexil-jodid	19	0,1/4,3	4,4	hexán, ciklohexán
9.	1 + 1 pta	ciklohexil-jodid	4	0,01/1,1	1,11	hexán, ciklohexán
10.	1 + 1 pta	ciklohexil-jodid	19	0,02/2,8	2,82	hexán, ciklohexán

Reakciókörülmények: 1 mmol szubsztrát; 2 mmol Na-formiát; 0,01 mmol **1** komplex; 1 mL H₂O; 80°C; 10 bar H₂

A benzol-származékokhoz hasonlóan a halogénatomokra vonatkozó sorrend itt is a Br > Cl > I volt plusz pta hozzáadásával 19 órás reakciók konverzióit tekintve.

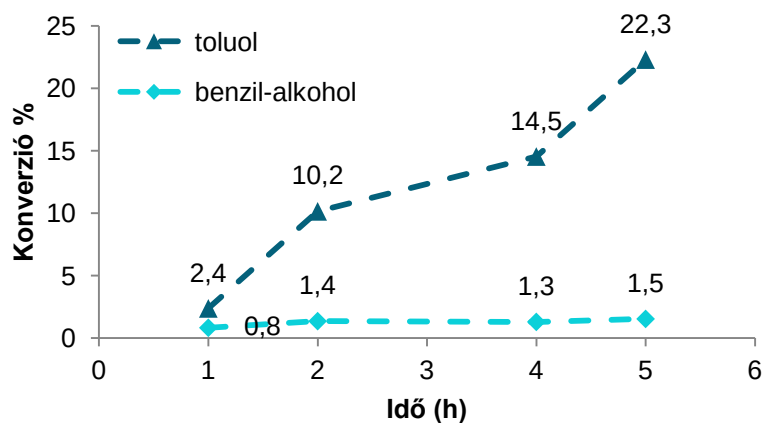
Mivel a ciklohexil-bromid dehalogénezése nagyobb mértékben ment végbe, mint a klór vagy jód tartalmú ciklohexilek esetében, így ennek időfüggését szintén tanulmányoztam, melyet a 12. ábra mutat. Látható, hogy 4 és 6 óra elteltével a keletkező hexán mennyisége csekély mértékben változik, majd 19 óra elteltével ugrásszerűen megnő a ciklohexánhoz hasonlóan.



12. ábra: Ciklohexil-bromid dehalogénezési reakciójának időfüggése

Reakciókörülmények: 1 mmol ciklohexil-bromid, 2 mmol Na-formiát, 0,01 mmol **1** + 1 pta komplex; 1 mL H₂O; 80°C; 10 bar H₂

Végül a halogén-benzolokat követően az aromás részt tartalmazó benzil-klorid dehalogénezési reakcióját vizsgáltam. Az idő előre haladtával a benzil-alkohol mennyisége számottevően nem változik, ám a toluol képződése nő. Ezt szemlélteti a 13. ábra.



13. ábra: Benzil-klorid dehalogénezésének időfüggése

Reakciókörülmények: 1 mmol benzil-klorid, 2 mmol Na-formiát, 0,01 mmol **1** + 1 pta komplex; 1 mL H₂O; 80°C; 10 bar H₂; extrakció 1 mL hexánnal

A dolgozat keretein belül ezzel a szubsztrátummal részletes vizsgálatokat nem végeztem, de további tanulmányozása indokolt.

5. Összefoglalás

Összefoglalásként megállapítható, hogy $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimol})(\text{pta})]$ komplex katalitikusan aktívnak bizonyult mind az alifás, mind az aromás halogénezett szénhidrogének redukzív hidrodehalogénezési reakciói során. A legideálisabbnak bizonyult reakciókörülmények 1 mmol szubsztrát; 0,01 mmol $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimol})(\text{pta})]$ komplex; 1 ekv. pta; 2 mmol Na-formiát; 1 mL H_2O ; 2 h; 80°C ; valamint 10 bar H_2 . Ezen körülmények mellett a kloroform esetében 27,4 %-os, míg a szén-tetrakloridnál 52,7%-os konverziót értem el.

Az aromás szubsztrátok alkalmazásánál a redukzív hidrodehalogénezésen túl hidrogénezés is lejátszódott, melynek eredményeként ciklohexil-származékok és ciklohexán képződött, valamint ezek gyűrűfelnnyílása során hexán is keletkezett. A halogén-benzolok és a ciklohexil-halogenidek esetében a dehalogénezés hosszabb, 19 órás reakcióidők alatt ment végbe nagyobb mértékben. Legjobb szubsztrátnak a bróm tartalmú származékok bizonyultak, mivel a klórt vagy a jódot tartalmazó vegyületek dehalogénezésénél kisebb konverziókat kaptam.

Vizes közegben más Ru(II)-komplexekkel összehasonlítva, mint például $[\text{RuCl}_2(\text{bmim})(p\text{-cimol})]$ és $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimol})(\text{mtppms})]$ az általam alkalmazott katalizátor hatékonyabbnak mutatkozott. Azonban az utóbb említett komplexszel végzett kísérletek során tapasztalt szerves fázisba való átoldódás miatt, a szén-tetraklorid esetében a reakciót szerves közegben, metanolban is kipróbáltam, melynek eredményeként 76,0%-os konverziót mértem.

6. Summary

[RuCl₂(*p*-cimol)(pta)] was catalytic active complex in the reductive hydrodehalogenation reaction of aliphatic and aromatic halogenated hydrocarbons. The best condition was 1 mmol substrate; 0.01 mmol [RuCl₂(*p*-cimol)(pta)] complex; 1 eq. pta; 2 mmol Na-formate; 1 mL H₂O; 2 h; 80°C; and 10 bar H₂. Under these conditions the conversion was 27.4% in the case of chloroform and that was 52.7% in the case of carbon tetrachloride.

Using aromatic substrates not only reductive dehalogenation but even hydrogenation took place led to formation of cyclohexyl derivatives and cyclohexane.

[RuCl₂(*p*-cimol)(pta)] catalyst was more effective in the dehalogenation reaction compared with Ru(II)-complexes such as [RuCl₂(bmim)(*p*-cimol)] or [RuCl₂(*p*-cimol)(mtppms)] which contain other water soluble phosphine in aqueous media. Since the latter complex is more soluble in organic solvents I tried the dehalogenation of carbon tetrachloride with **2** complex in methanol. Although the conversion increased the dichloromethane peak could not be seen because it was under the methanol peak.

Finally I can say that I developed 3 active Ru(II)-complexes that are efficient catalysts in hydrodehalogenation reaction.

7. Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretném megköszönni témavezetőmnek, Dr. Horváth Henriettának, hogy munkám során folyamatosan segített, támogatott és biztatott.

Köszönöm Dr. Joó Ferenc egyetemi tanárnak, hogy bekapcsolódhattam a kutatócsoport munkájába. Ezen kívül köszönöm a Fizikai Kémiai Tanszék valamennyi dolgozójának, hogy munkámban segítettek.

Továbbá szeretnék köszönetet mondani Édesanyámnak és a Barátaimnak, akik mindig mellettem álltak, biztattak, támogattak.

A kutatás az OTKA (K 101372) támogatásával és a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0043 számú ENVIKUT projekt keretében, az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.



8. Irodalomjegyzék

- [1] B. Cornils, W. A. Herrmann, *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis*, Wiley-VCH, **(2002)**
- [2] J. G. de Vries, C. J. Elsevier, *Handbook of Homogeneous Hydrogenation*, Wiley-VCH, **(2007)** 513-514
- [3] A.Cs. Bényei et al./ *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **116 (1997)**, 349-354
- [4] C.S. Allardyce and P. J. Dyson: *Platinum Metals. Rev.*, **45, (2001), (2)**, 62-69
- [5] P. J. Dyson, David J. Ellis, Gábor Laurenczy, *Adv. Synth. Catal.*, **345, (2003)**, 211
- [6] D. J. Daigle, A. B. Peppermann and S. L. Vail, *J. Heterocycl. Chem.*, **17, (1974)**, 407.
- [7] S. Ahrland, J. Chatt, N. R. Davies, A. A. Williams, 54. The relative affinities of co-ordinating atoms for silver ion. Part I. Oxygen, sulphur, and selenium *J. Chem. Soc.*, **(1958)**, 264-276
- [8] R.A. Zelonka, M.C. Baird, *Canadian Journal of Chemistry*, **50, (1972)**, 3063
- [9] M.A. Bennett, *J.C. Dalton*, **(1974)**, 233-24
- [10] C.S. Allardyce, P.J. Dyson, D.J. Ellis, S.L. Heath: *Chem. Commun.*, **(2001)**, 1396-1397
- [11] J. Díez, M. P. Gamasa, E. Lastra, A. García-Fernández, M. P. Tarazona, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **(2006)**, 2855-2864