

XXXII. Országos Tudományos Diákköri Konferencia

Kémiai és Vegyipari szekció

Veszprém, 2015. április 9-11.

HOMOLYA LEVENTE

I. éves Vegyész MSc hallgató

**Új, vízoldható Pd-katalizátorok alkalmazása
Sonogashira-kapcsolásban**

Témavezetők: Dr. Joó Ferenc, egyetemi tanár
Dr. Udvardy Antal, tudományos munkatárs
Dr. Voronova Krisztina külső konzulens



Debreceni Egyetem, Természettudományi és Technológiai Kar

Fizikai Kémiai Tanszék

2014.

Tartalomjegyzék

Köszönetnyilvánítás	3
A dolgozatban használt rövidítések	4
Bevezetés	5
1. Irodalmi áttekintés	6
1.1. Vízoldható szalén és szalán típusú ligandumok előállítása	6
1.2. Palládium-szalén és -szalán katalizátorok	8
1.3. Palládium-szalén komplexek heterogenizálása.....	9
1.4. Sonogashira – kapcsolás	11
2. Kísérleti rész	14
2.1. Felhasznált anyagok, vegyszerek.....	14
2.2. A preparált anyagok jellemzésére használt módszerek	14
2.3. A ligandumok és komplexek előállítása	14
2.4. A [Pd(BuHSS)] komplex rögzítése ioncserélő gyantán	17
2.5. A [Pd(BuHSS)] komplex elüvegesítése.....	18
2.6. A Sonogashira kapcsolási reakciók kivitelezése, elemzése	18
2.7. Számítások, képletek	20
3. Eredmények leírása és értékelése.....	21
3.1. Vízoldható szalán ligandumok és Pd-komplexeik.....	21
3.2. Sonogashira-kapcsolás foszfin- és rézmentes körülmények között.....	25
Összefoglalás.....	33
Summary	35
Irodalomjegyzék	36
Melléklet.....	38

Köszönetnyilvánítás

Őszinte tisztelettel köszönöm témavezetőimnek Dr. Joó Ferenc egyetemi tanárnak és Dr. Udvardy Antal tudományos munkatársnak, hogy bizalmukkal lehetővé tették azt, hogy dolgozatomat a Fizikai Kémiai Tanszéken készíthettem el. Tanácsaikkal mindig a helyes irányba tereltek.

Nem tudok elég hálás lenni külső konzulensemnek, Dr. Voronova Krisztinának, akinek a segítsége nélkül ez a dolgozat nem jöhetett volna létre. A felmerülő kérdéseimmel mindig fordulhattam hozzá.

Köszönettel tartozom Dr. Bényei Attila egyetemi docensnek a röntgenkristallográfiás mérések elvégzéséért és a kristályszerkezetek meghatározásában nyújtott segítségéért.

Köszönetet mondok Bunda Szilviának a segítségéért és, hogy mindig kellemes légkör uralkodott a laborban.

Köszönet illeti a Fizikai Kémiai Tanszék minden dolgozóját, akik mindig támogattak, segítettek munkám során.

A kutatás az OTKA (K 101372), a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0043 számú ENVIKUT projekt keretében és a TÁMOP 4.2.4.A/2-11-1-2012-0001 Nemzeti Kiválóság Program című kiemelt projekt keretében az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.



Nemzeti
Kiválóság
Program



A dolgozatban használt rövidítések

SS	Szulfoszalén – szulfonált szalicilaldehid és etiléndiamin kapcsolásából kapott termék
BuSS	Szulfoszalén – szulfonált szalicilaldehid és 1,4-diaminobután kapcsolásából kapott termék
CySS	Szulfoszalén – szulfonált szalicilaldehid és 1,2-diaminociklohexán kapcsolásából kapott termék
CyHS	Hidrogénezett szalén, más néven szalán – szalicilaldehid és 1,2-diaminociklohexán kapcsolásából kapott, majd redukált termék
HSS	Hidrogénezett szulfoszalén, más néven szulfoszalán, melyet a SS-ből állítunk elő
BuHSS	Hidrogénezett szulfoszalén, melyet a BuSS-ből állítunk elő
CyHSS	Hidrogénezett szulfoszalén, melyet a CySS-ből állítunk elő
[Pd(HSS)]	A HSS ligandum palládium-komplexe
[Pd(BuHSS)]	A BuHSS ligandum palládium-komplexe
[Pd(CyHSS)]	A CyHSS ligandum palládium-komplexe
DMF	Dimetil-formamid
DMSO	Dimetil-szulfoxid
TMOS	Tetrametoxi-szilán
<i>mtpms</i>	Meta helyzetben monoszulfonált trifenil-foszfin

Bevezetés

Napjaink tisztább és “zöldebb” kémiája előnyben részesíti a vizes közeg alkalmazását, így a környezeti terhelés csökkenthető. Ezáltal nemcsak biztonságosabb és olcsóbb a reakciók kivitelezése (a víz nem toxikus és nem is gyúlékony oldószer), de a termékek is egyszerűen izolálhatóak extrakciós eljárással a reakcióelegyből. Ráadásul a katalizátort is könnyen felhasználhatjuk további reakciókban.

Munkám során három vízdoldható Pd-szalán típusú katalizátort állítottam elő, melyek közül két ligandumot és azok Pd-vegyületeit én preparáltam először. A szalán ligandum az etilén-diamin szalicilaldehiddel képzett kettős Schiff-bázisának (szalén) redukált változata. Ezen típusú ligandumok előnye, hogy vizes oldatban nem hidrolizálnak, ellentétben a szalén típusú változatokkal [1].

A C-C keresztkapcsolási reakciók közül a Sonogashira-kapcsolás [2] az egyik legszélesebb körben alkalmazott átalakítás, hiszen gyakorlati kivitelezése egyszerű és hatékony. Ezekhez a reakciókhoz főleg Pd-foszfín komplexeket használnak katalizátorként és réz-jodid hozzáadása mellett végzik el a kísérleteket. A Pd-foszfín komplexek levegőérzékenyek, és hosszú tárolási idővel veszítenek aktivitásukból. Ezért is fontos új katalizátorok előállítása, melyeket aerob körülmények között használhatunk és hosszabb tárolásuk sem okoz aktivitáscsökkenést. A réz-jodid használata sem előnyös, mivel ennek hatására melléktermékként butadiinek képződhetnek [3]. Ezért egyre inkább előtérbe kerülnek a rézmentes Sonogashira kapcsolási reakciók.

Ezek alapján célul tűztam ki Sonogashira-reakciók kivitelezését foszfín- és rézmentes körülmények között vízdoldható Pd-szalán komplexekkel.

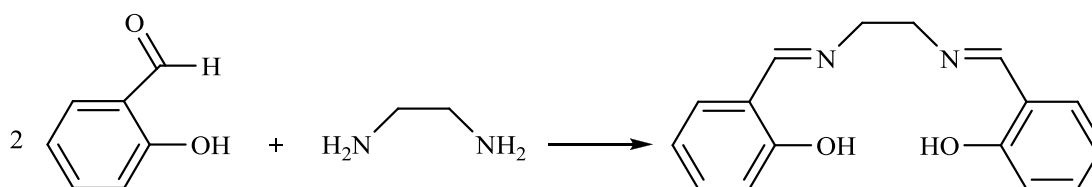
1. Irodalmi áttekintés

1.1. Vízoldható szalén és szalán típusú ligandumok előállítása

1864-ben Hugo Schiff felfedezte, hogy aldehidek és aminok kondenzációjával a róla elnevezett Schiff-bázisokat szintetizálhatjuk [4]. Azóta tudjuk, hogy, ezek a vegyületek a $RC=NR'$ általános képlettel adhatóak meg [5]. Ebbe a vegyületcsoportba tartoznak a szalén típusú ligandumok is, melyek alapváza az N,N'-bisz(szalicilidén)etiléndiamin.

Az első szalén komplexeket Pfeiffer és munkatársai állították elő 1933-ban [6] szalicilaldehid, etiléndiamin és különböző fémek sóinak egylobbikos reakciójával. A legtöbb termék színes szilárd anyag volt, melyek színe attól függött, hogy milyen fémeket használtak az előállítás során. Később szokásos eljárássá vált, hogy először a ligandumot állítják elő, majd utána reagáltatják azt a kívánt fémek sóival.

A szalének egyszerűen előállíthatóak szalicilaldehid alapvázú vegyületek és különböző diaminok kondenzációjával [7] (1. ábra). Oldószerként általában etanolt vagy metanolt alkalmaznak. Így a ligandumokat tisztán, kristályos formában nyerik ki a reakcióelegyből.

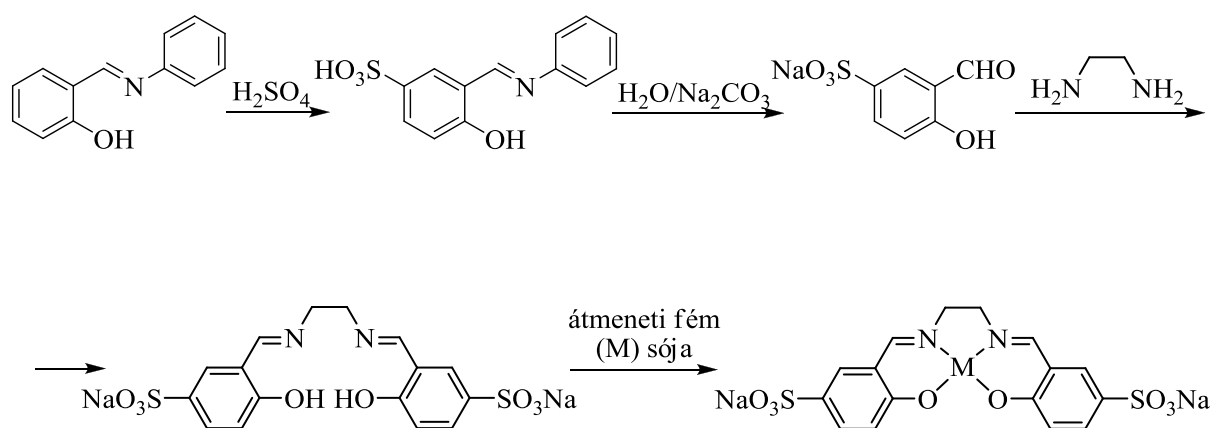


1. ábra: Szalén ligandum előállítása

Az irodalomban leírt szalének többsége nem vízoldható, mivel nem tartalmaznak eléggé poláros vagy ionos csoportokat. Az első vízoldható szalén ligandumokat és fémkomplexeiket 1955-56-ban állították elő két különböző módszerrel.

Mukherjee közleményében [8] először az etiléndiamint kondenzálják szalicilaldehiddel, majd ezt szulfonálják tömény kénsavban. Ezzel a módszerrel azonban nagyon kis kitermeléssel kapható a vízoldható szulfoszalén, mivel az imin kötések könnyen hidrolizálnak savas közegben. A későbbi módszer alapján [9] (2. ábra) kiinduló anyagként szalicilidén-anilint használnak, melyet először tömény kénsavban szulfonálnak. Következő lépésként a védőcsoportot távolítják el: forrásban lévő vízben oldják az N-fenil-szalicilaldimin-szulfonsavat, melyhez Na_2CO_3 -ot adagolnak. Miután a reakció során felszabaduló CO_2

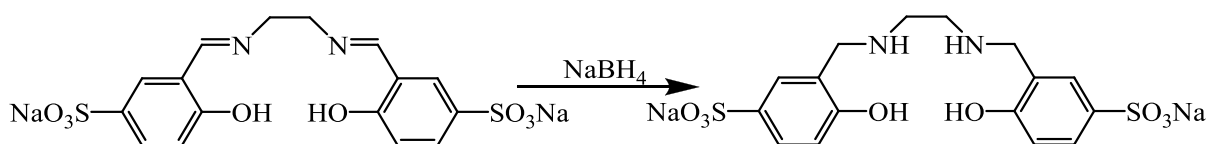
eltávolított az elegyből, argon árammal az anilint is eltávolítják. Végül az így kapott szalicilaldehid-5-szulfonsav Na-sóját reagáltatják etiléndiaminnal, megkapva a szulfonált szalén ligandumot. Ebben az irodalmi példában említik olyan szalén típusú ligandumok előállítását is, ahol a szalicilaldehid részt piridoxál-foszfátokra cserélték. Végül a komplexeket a már leírt módon állítják elő: a kapott ligandumot különböző fémek sóival reagáltatják.



2. ábra: Szulfonált szalén komplexek előállítása

Azonban a Schiff-bázis ligandumok és komplexeik nagy hátránya, hogy a C=N kötés oldatban hidrolizál [1,10]. Correia és munkatársai 2005-ben megjelent munkájukban különböző szalén és szalán ligandumokat, illetve azok vanádium komplexeit írják le. Vizsgálták a szulfoszalén és szulfoszalán sav-bázis tulajdonságait pH-potenciometriásan és NMR-titrálással is. Eredményeik alapján a szulfoszalén ligandum a teljes pH-tartományban hidrolizál, és nemcsak vizes közegben, hanem víz:DMSO = 20:80 elegyben is megfigyelhető a jelenség. Azonban a redukált szulfoszalén hasonló vizsgálatánál arra jutottak, hogy a ligandum stabil savas közegben is.

A szulfoszalén ligandum redukciója amin-típusú vegyületet eredményez (3. ábra), melynek oldatbeli stabilitása nagyobb.



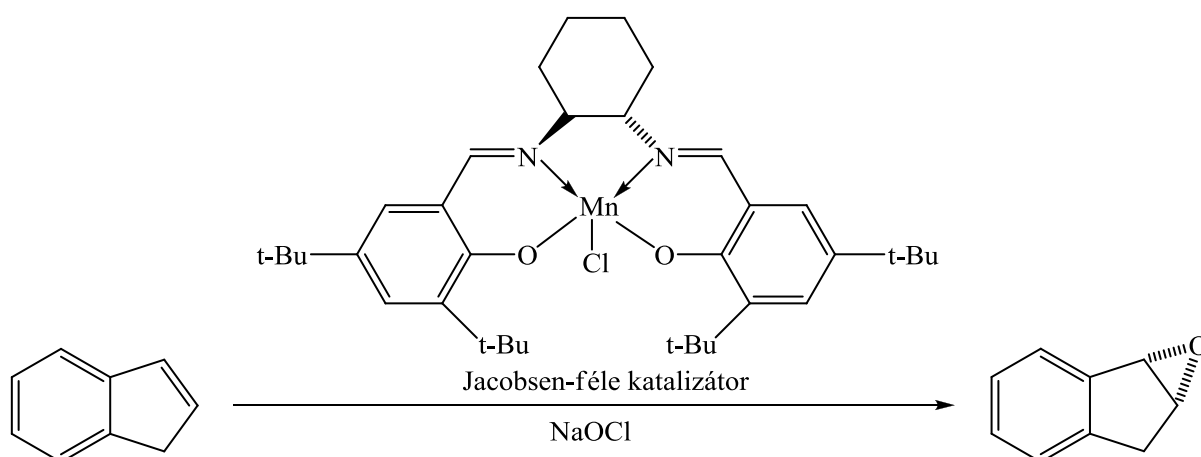
3. ábra: A vízzoldható szulfoszalán ligandum előállítása

A szalánok egyszerűen előállíthatóak [1]: a szalént 0 °C-ra hűtött diklórmetánban oldják, majd NaBH₄ metanolos oldatát adagolják hozzá néhány csepp KOH-dal. Ezt követően

a pH-t 6-ra állítják, és addig kevertetik a reakcióelegyet, míg el nem tűnik a szalén sárga színe. Az oldószert lepárolják, a szilárd anyaghoz vizet adnak és beállítják az oldat pH-ját 3-4 körülire. Az oldatból kiváló fehér színű terméket szűrik, majd szárítják. A vízzoldható szalánok előállítását hasonlóan végzik, a különbség csak annyi, hogy oldószerként diklórmétán helyett vizet alkalmaznak.

1.2. Palládium-szalén és -szalán katalizátorok

A szalén és szalán típusú komplexeket széles körben használják különböző folyamatok katalizálására. Az irántuk való érdeklődés 1990 után nőtt meg Jacobsen [11] és Katsuki [12] kísérleteit követően, amikor is alkének enantioszelektív epoxidálásában jó eredményeket értek el szalén komplexek alkalmazásával. Azóta több ezer ilyen típusú vegyületet szintetizáltak és vizsgálták azok katalitikus aktivitását különböző reakciókban. Jelentős szerepet játszanak például egyes gyógyszerek hatóanyagának szintézisében. Az Indinavir (HIV proteáz inhibitor) egyik építőelemét, az (1S,2R)-1-amino-2-indanolt indénből aszimmetrikus epoxidálással állítják elő Jacobsen-féle katalizátor [13] és NaOCl [14] alkalmazásával (4. ábra). Ezután a kapott epoxidot Ritter-reakció során acetonitrillel és óleummal reagáltatják, így megkapják a cisz-aminoindanolt. Egy korábbi szintézismódszerhez képest a Jacobsen-katalizátor alkalmazása könnyebb előállítást eredményezett, illetve az epoxidálás során nem keletkezett racém elegy.



4. ábra: Indén aszimmetrikus epoxidálása Jacobsen-féle katalizátorral

A Pd-szalén és -szalán komplexeket olyan katalitikus folyamatokban alkalmazták sikerrel, mint például a hidrogénezés [15], a Suzuki [16] és a Heck [16] reakciók, a Sonogashira-kapcsolás [17], vagy a sztirol polimerizációja [18].

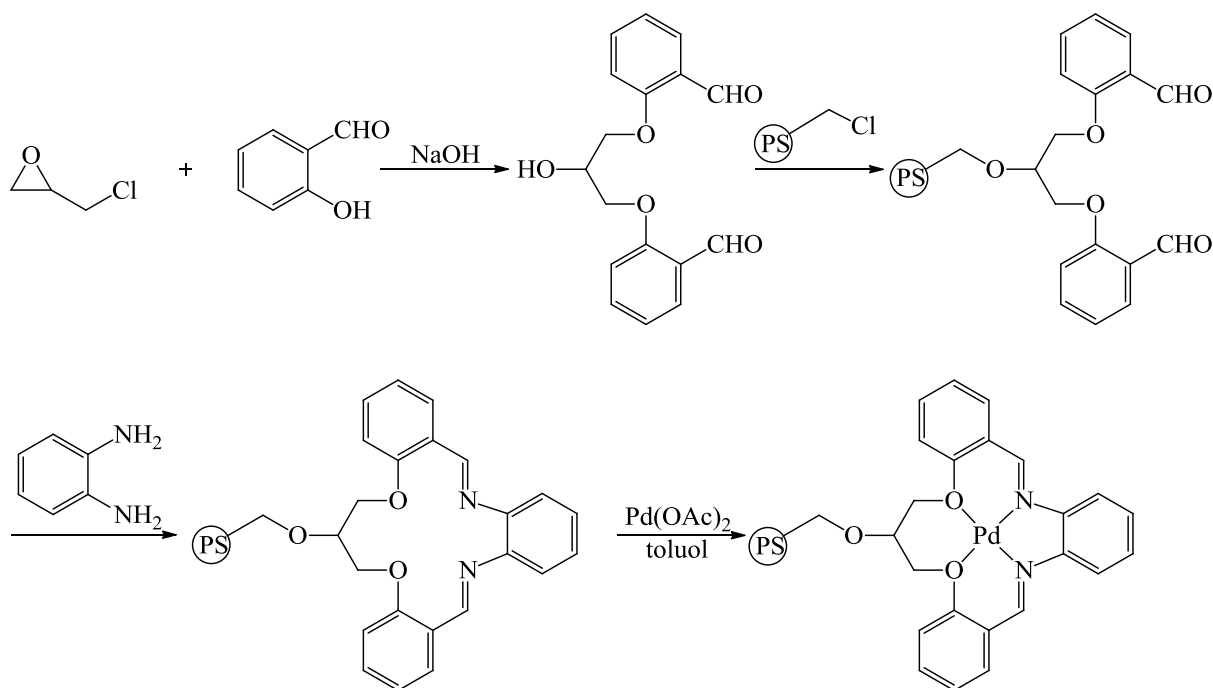
Voronova Krisztina munkatársaival a [Pd(HSS)] (Pd-szulfoszalán) katalitikus aktivitását vizsgálta okt-1-én-3-ol hidrogénezési és redoxi izomerizációs reakcióiban [19]. Munkájuk során megállapították, hogy a komplex már enyhe reakciókörülmények alkalmazása esetén is kiemelkedő aktivitással rendelkezik ezekben a reakciókban. A kísérleti eredményeik alapján elmondható, hogy a vizsgált komplex kivételesen aktív más, korábban vizsgált Pd-katalizátorokhoz képest allil-alkoholok hidrogénezési és redoxi izomerizációs reakcióiban.

Bakherad és munkatársai Pd-szalén vegyületek katalitikus aktivitását vizsgálták Sonogashira-reakcióban [17]. Katalizátorként a vízdoldható palládium(II) N,N' -bisz{[5-(trifenilfoszfónium)metil]szalicilidén}-1,2-etándiamin-kloridot használták aril-jodidok és terminális alkinek kapcsolásához. A reakciókat vizes közegben, 100/1 = szubsztrátum/katalizátor aránynál, 60 °C-on, fázistranszfer katalizátor (nátrium-lauril-szulfát) hozzáadásával végezték. A legnagyobb átalakulást CS_2CO_3 bázis alkalmazásával érték el.

1.3. Palládium-szalén komplexek heterogenizálása

A homogén katalizátorok egyik hátránya, hogy a reakcióelegy feldolgozása során a terméktől történő elválasztásuk nehézkes. Ennek elkerülése érdekében a katalizátorokat valamilyen szilárd felületen rögzítik, így oldhatóságuk megszűnik mind vízben, mind pedig szerves oldószerekben. A fémkomplexek heterogenizálása több módon lehetséges.

A legáltalánosabban alkalmazható módszer, ha a komplexet kovalens kötéssel rögzítjük a hordozóra. He munkatársaival klórmetilézett polisztirol gyantán rögzített Pd-szalén típusú katalizátort állított elő az alábbi módszer (5. ábra) segítségével [20]. Az így előállított katalizátort aktivitását vizsgálták Suzuki [20], valamint Sonogashira kapcsolási reakciókban [21].



5. ábra: Merrifield gyantán rögzített Pd-szalén típusú katalizátor előállítása

Bakherad és kutatócsoportja hasonló módon állította elő a polisztirol gyantán rögzített N,N-bisz(naftilidénimino)-dietilén-triamin palládium komplexét [22]. Az előállított katalizátort aril-jodidok és terminális acetilének kapcsolásában alkalmazták.

Navidi munkatársaival sikeresen rögzített Pd-szalán típusú komplexet karboxilcsoportokkal módosított szén nanocsövek felületére, melynek eredményeképpen egy termikusan stabil, nem oxigénérzékeny katalizátort kaptak. Katalitikus aktivitását Suzuki- és Sonogashira-kezelésben, valamint acil-kloridok és terminális alkinek reakciójában is vizsgálták [23, 24].

Li és kutatócsoportja palládium(II)N,N'-bisz(5-brómszalicilidén)-1,2-etándiamin és 1,3,5-trietilbenzol kapcsolásával kapott polimert alkalmazta katalizátorként Suzuki-kezelésben és Heck-reakcióban [25]. A legnagyobb konverziót jódbenzol és fenilboronsav kapcsolása esetén etanol/víz = 1:1 elegyben, K₂CO₃ bázis alkalmazásával 80 °C hőmérsékleten, 1 óra reakcióidő alatt érték el. Megállapították, hogy hosszabb reakcióidő alkalmazásával a katalizátor hatékony bróm-származékok Suzuki-kezelésében is. Hasonló eredményeket érték el Heck-reakcióban is. Az aril-halogenidek és az olefinek kapcsolását N,N-dimetil-acetamidban, trietil-amin jelenlétében, 130 °C-on végezték.

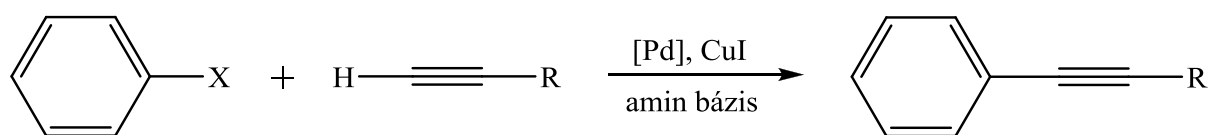
A heterogenizálás egy másik módja, ha a fémkomplexet egy a katalizátor méretének megfelelő olyan üregbe juttatjuk be, ahonnan az nem tud kijutni. Kowalak és munkatársai zeolitba zárt Pd-szalén katalizátort állítottak elő, melynek katalitikus aktivitását hidrogénezési

reakcióban vizsgálták [26]. Az előállítás során olyan NaX és NaY típusú zeolitokat használtak, melyekben már előzőleg lecserélték a kationok egy részét Pd^{2+} -ionokra. Az így kapott zeolitot szalén olvadékában kevertették 140 °C-on, 24 órán keresztül. A reakcióelegyek feldolgozása után megkapták a „ship-in-a-bottle” típusú $\text{Pd}(\text{szalén})\text{X}$ és $\text{Pd}(\text{szalén})\text{Y}$ katalizátorokat. Ernst kutatócsoportjával egy királis szalén típusú ligandum, az (R,R)-N’N’-bisz-(3,5-di-*terc*-butilszalicilidén)-ciklohexán-1,2-diamin zeolitba zárt palládium komplexét állította elő. Az így kapott katalizátort alkalmazták 3-metilciklohex-2-én-1-on enantioszelektív hidrogénezési reakciójában [27].

A homogén körülmények között alkalmazott katalizátorok heterogenizálására szolgálhatnak még az úgynevezett szol-gél átalakuláson alapuló eljárások is. Ennek során a fémkomplexet feloldjuk víz és valamilyen rövid szénláncot tartalmazó alkohol elegyében – metanolban, vagy etanolban – majd az elegyhez adjuk az alkoholével megegyező hosszúságú szénláncokat tartalmazó tetraalkoxi-szilánt. Feldolgozás után a katalizátort is tartalmazó üvegszerű anyagot kapunk [28, 29]. A Pd-szalén komplexek esetén ilyen típusú heterogenizálási módra nem találtam irodalmi példát.

1.4. Sonogashira-kapcsolás

A Sonogashira keresztkapcsolási reakció [2] hatékonyan alkalmazható sp és sp^2 hibridállapotú szénatomok közötti kötés kialakítására. A folyamat során palládium katalizátor és réz(I)-jodid kokatalizátor alkalmazásával, amin bázis jelenlétében, aril-halogenideket kapcsolhatunk terminális acetilénnel (6. ábra).



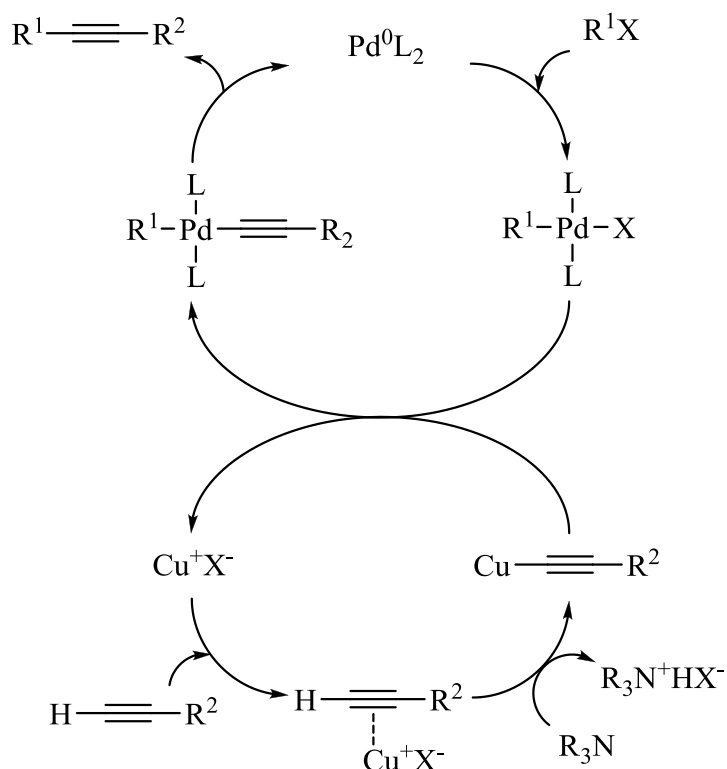
6. ábra: Sonogashira reakció

Az első kísérletek során brómsztirol és fenilacetilén kapcsolását hajtották végre $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ és CuI jelenlétében. A reakciót dietil-amin bázis alkalmazásával végezték el [2].

Mivel mérsékelt reakciókörülmények alkalmazása mellett is hatékony, könnyen kivitelezhető a gyakorlatban, ezért mára az egyik legelterjedtebben használt keresztkapcsolási reakcióvá lépett elő. Segítségével leegyszerűsíthető bonyolult, összetett molekulák

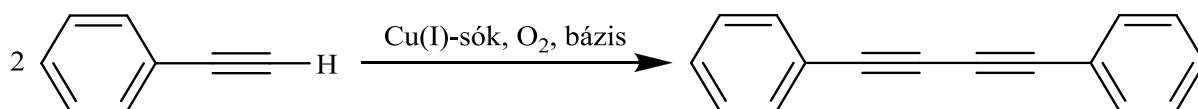
totálszintézise. Ezek közé a vegyületek közé tartoznak például különböző természetes vegyületek [30], bizonyos gyógyszerhatóanyagok [31], folyadékkristályok [32] és konjugált polimerek [33].

A Sonogashira-kapcsolás feltételezett mechanizmusa a 7. ábrán látható [2, 34]. A Cu(I)-kokatalizátor jelenlétében végzett reakció mechanizmusa valószínűsíthetően két katalitikus ciklusból áll. A katalizátort tartalmazó ciklus első lépése során megtörténik az R^1X oxidatív addíciója a Pd-komplexhez. Ha a katalizátort Pd(II)-ként visszük a rendszerbe, akkor a ciklus elindulása előtt egy redukciós lépés eredményeképpen az aktív Pd(0) forma keletkezik. A következő lépésben a Cu(I)-kokatalizátort tartalmazó ciklusban képződött réz-acetilidről történő transzmetallálás során kialakul az $R^1Pd(-C\equiv CR^2)L_2$ komplex. Ebből redukzív eliminációs lépés eredményeként megkapjuk a terméket és a kiinduló Pd-katalizátort.



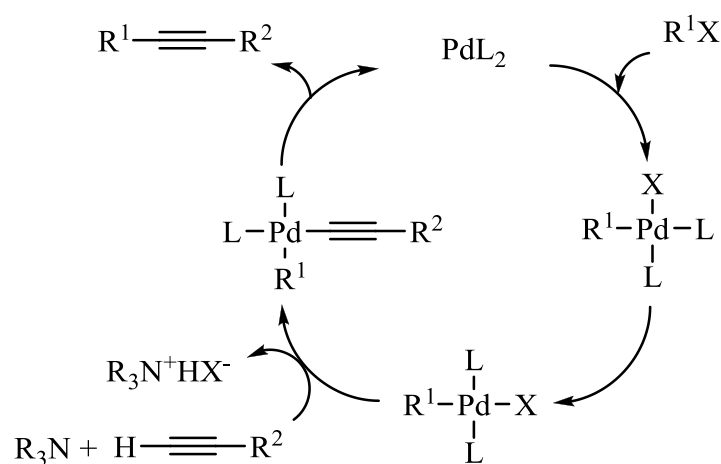
7. ábra: Sonogashira-kapcsolás – feltételezett mechanizmus

A Cu(I)-kokatalizátor alkalmazása elősegíti egy nem kívánt mellékreakció végbemenetelét, ami az irodalomban Glaser-kapcsolásként [3] ismert (8. ábra).



8. ábra: Glaser-kapcsolás

Ekkor terminális acetilének homokapcsolása történik meg, amit Cu(I)-sók katalizálnak. Ennek elkerülése érdekében egyre nagyobb hangsúlyt fektetnek rézmentes Sonogashira-kapcsolás kivitelezésére. A réz fontos szerepet játszik a folyamatban, így annak hiánya hatással van a mechanizmusra, amely a 9. ábrán látható [35]. Az első lépés során az R^1X oxidatív addíciója történik meg a Pd-komplexhez. Ezután *transz*-konfigurációjú komplex alakul ki egy izomerizációs lépésben, melyet a terminális acetilén addíciója követ. Ez *cisz*-konfigurációjú komplexet eredményez, melyből egy redukzív eliminációs lépés során kialakul a termék és visszkapjuk a kiindulási katalizátort.



9. ábra: A rézmentes Sonogashira-kapcsolás lehetséges mechanizmusa

2. Kísérleti rész

2.1. Felhasznált anyagok, vegyszerek

A reakciókban felhasznált anyagokat és vegyszereket a Sigma-Aldrich Kft-től vásároltuk. Az oldószereket pedig a VWR International LLC. szállította.

A fenilacetilént felhasználás előtt vákuumdesztilláltam, majd argon atmoszféra alatt tároltam hűtőben maximum 1-2 hétig. A többi vegyszert pedig további tisztítás nélkül használtam.

2.2. A preparált anyagok jellemzésére használt módszerek

Az általam előállított anyagokat főleg ^1H -NMR mérésekkel jellemeztük és ellenőriztük tisztaságukat. Méréseinket egy Bruker Avance 360 MHz készüléken végeztük.

A BuHSS ligandum szerkezetét röntgendiffrakciós módszerrel is sikerült meghatározni. Az adatokat 293 (1) K-en, Bruker-Nonius gyártmányú, MACH3 típusú négykörös egykristály diffraktométeren gyűjtöttük, Mo $K\alpha$ sugárzással, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, ω - módszerrel, $\theta_{\max} = 25,3^\circ$, 3377 mért reflexió, amiből 2323-nek az intenzitása $I > 2\sigma(I)$, bomlás: 2 %. A szerkezetet a SIR-92 szoftver [36] segítségével oldottuk meg, és az F^2 értékek felhasználásával a SHELX-97 programmal [37] finomítottuk. Az ábrákat a WINGX-97 csomag [38], illetve Mercury programok felhasználásával készítettük. A mért és számolt szerkezeti tényező közötti hiba, $R(F) = 0,074$ és $wR(F^2) = 0,248$, a finomításban 3377 reflexiót használva 233 paraméterhez.

A C-H hidrogén atomokat geometriai pozícióba helyeztük. A víz molekulák hidrogénjei láthatóak voltak a különbségi elektronsűrűség térképen.

2.3. A ligandumok és komplexek előállítása

Szulfonált szalicilidén-anilin előállítása. Szalicilidén-anilinból kimértem 5,000 g-ot (25,4 mmol), majd lassan, kevertetés közben 15 cm^3 koncentrált H_2SO_4 -hoz adagoltam. A reakcióelegyet 2 órán át 100°C -os olajfürdőn kevertettem. Ezután lehűtöttem és 150 ml jeges

vízre öntöttem. A sárga anyag kiválása után, átkristályosítás céljából, a reakcióelegyet ismét felmelegítettem 100 °C-ra. A termék teljes beoldódása után az elegyet fagyasztoóban egy éjszakán át tároltam. A kivált szilárd anyagot G4-es üvegszűrőn szűrtem, kevés jeges vízzel és abszolút etanollal mostam, majd dietil-éterrel szárítottam. Kitermelés: 6,325 g (22,8 mmol, 90 %). ^1H NMR (d^6 -DMSO): δ = 6,78-8,14 (m, 7H, CH_{arom}), δ = 9,15 (s, 1H, CH_{arom}), δ = 10,30 (s, 1H, $\text{CH}=\text{N}$).

Szalicilaldehid-5-szulfonsav nátrium sójának előállítása. 3,520 g (33,2 mmol) Na_2CO_3 -ot 100 ml vízben oldottam, majd lassan adagoltam hozzá 6,325 g (22,8 mmol) szulfonált szalicilidén-anilint. Az elegyet 3 órán keresztül 100 °C-on kevertetem, miközben argon gázt buborékolattam át rajta. Ezután lehűtöttem a reakcióelegyet, majd lassan 26 ml jégecetet és ekvivalens mennyiségű etanolt adtam hozzá. Egy éjszakára fagyasztoóba tettem, mialatt nagy mennyiségű, sárga színű szilárd anyag vált ki. A terméket G4-es üvegszűrőn szűrtem, abszolút etanollal mostam, és dietil-éterrel szárítottam. Kitermelés: 3,740 g (16,7 mmol, 73 %). ^1H NMR (D_2O): δ = 6,94 (d, 1H, CH_{arom}), δ = 7,72 (d, 1H, CH_{arom}), δ = 7,95 (d, 1H, CH_{arom}), δ = 10,26 (s, 1H, CHO).

SS előállítása. A szalicilaldehid-5-szulfonsav nátrium sójából 1,000 g-ot (4,5 mmol) kimértem és 75 ml metanolt adtam hozzá. Az elegyet olajfürdőn 70 °C-ra melegítettem és cseppenként vizet adtam hozzá, míg a szilárd anyag be nem oldódott. Ezután 150 μl (2,23 mmol) etilén-diamint 2 ml metanolban oldottam, majd cseppenként az elegyhez adagoltam. A reakcióelegyet 70 °C-on 3 órán keresztül kevertetem, majd egy éjszakára fagyasztoóba tettem. Ezalatt a sárga színű termék kikristályosodott. A terméket G4-es üvegszűrőn szűrtem, abszolút etanollal mostam, és dietil-éterrel szárítottam. Kitermelés: 638 mg (1,35 mmol, 30 %). ^1H NMR (D_2O): δ = 4,09 (s, 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$), δ = 7,88 (d, 2H, CH_{arom}), δ = 7,93 (d, 2H, CH_{arom}), δ = 8,12 (s, 2H, CH_{arom}), δ = 9,96 (s, 2H, $\text{CH}=\text{N}$).

CySS előállítása. A CySS előállítása a SS szintézise alapján történt. A reakcióhoz etilén-diamin helyett 272 μl (2,23 mmol) ciklohexán-1,2-diamin cisz- (33 %), és transz-változatának (67 %) keverékét használtam. Kitermelés: 950 mg (1,9 mmol, 86 %). ^1H NMR (d^6 -DMSO): $\delta(\text{cisz}, \text{transz})$ = 1,40-1,96 (m, 8H, $-\text{CH}_2\text{-gyűrű}$), $\delta(\text{cisz})$ = 3,49 (s, 2H, $\text{CH}_{\text{gyűrű-N}}$), $\delta(\text{transz})$ = 3,75 (s, 2H, $\text{CH}_{\text{gyűrű-N}}$), $\delta(\text{transz})$ = 6,78 (d, 2H, CH_{arom}), $\delta(\text{cisz})$ = 6,81 (d, 2H, CH_{arom}), $\delta(\text{transz})$ = 7,53 (d, 2H, CH_{arom}), $\delta(\text{cisz})$ = 7,56 (d, 2H, CH_{arom}), $\delta(\text{transz})$ = 7,67 (s, 2H,

CH_{arom}), $\delta(\text{cisz}) = 7,72$ (s, 2H, CH_{arom}), $\delta(\text{transz}) = 8,60$ (s, 2H, CH=N), $\delta(\text{cisz}) = 8,67$ (s, 2H, CH=N)

BuSS szintézise. A BuSS előállítása a SS szintézise alapján történt. A szintéziséhez 225 μl (2,23 mmol) 1,4-diaminobutánt használtam. Mivel az 1,4-diaminobután levegőre érzékeny, ezért a reakciót Schlenk-edényben végeztem el argon atmoszféra alatt. A megfelelő térfogat kimérése során argonnal átöblített fecskendőket használtam. Kitermelés: 810 mg (1,73 mmol, 77 %). ¹H NMR (d⁶-DMSO): $\delta = 5,18$ (s, 4H, -CH₂CH₂-), $\delta = 6,48$ (d, 2H, CH_{arom}), $\delta = 7,06$ (d, 2H, CH_{arom}), $\delta = 7,13$ (s, 2H, CH_{arom}), $\delta = 8,85$ (s, 2H, CH=N).

HSS előállítása. 843 mg (1,77 mmol) SS-t feloldottam 5 ml vízben és 0 °C-ra hűtöttem. Egy másik edényben 1,5 ml vízben ekvivalens mennyiségű NaBH₄-et oldottam és 5 csepp 3 M-os KOH oldatot adtam hozzá. A SS oldatához lassan hozzácsepegtettem a NaBH₄-oldatot és 1 M-os HCl-oldattal a pH-t 6-ra állítottam. A reakcióelegyet egy éjszakán keresztül kevertettem. Ezután a pH-t 4-5 körülire állítottam 1 M-os HCl-oldattal. A kivált fehér színű terméket abszolút etanollal mostam és dietil-éterrel szárítottam. Kitermelés: 744 mg (1,56 mmol, 88 %). ¹H NMR (D₂O): $\delta = 2,65$ (s, 4H, -CH₂CH₂-), $\delta = 3,59$ (s, 4H, CH₂-N), $\delta = 6,52$ (d, 2H, CH_{arom}), $\delta = 7,35$ (d, 2H, CH_{arom}), $\delta = 7,45$ (s, 2H, CH_{arom}).

CyHSS előállítása. Az előállítás módja megegyezik a HSS szintézismódjával. Kiinduló anyagként 932 mg (1,77 mmol) CySS-t használtam. Kitermelés: 920 mg (1,73 mmol, 97 %). ¹H NMR (D₂O), a cisz- és transz-izomerek jelei nem különülnek el: $\delta = 1,12$ - $1,73$ (m, 8H, -CH₂-gyűrű), $\delta = 2,18$ (m, 1H, -CH-gyűrű), $\delta = 2,60$ (m, 1H, -CH-gyűrű), $\delta = 3,78$ - $4,07$ (m, 4H, CH₂-NH), $\delta = 6,80$ - $6,84$ (m, 2H, CH_{arom}), $\delta = 7,55$ - $7,60$ (m, 4H, CH_{arom}).

BuHSS előállítása. A szintézis a HSS előállítása alapján történt. Kiinduló anyagként 886 mg (1,77 mmol) BuSS-t használtam. Kitermelés: 862 mg (1,71 mmol, 96 %). ¹H NMR (D₂O): $\delta = 1,46$ (s, 4H, -CH₂CH₂-), $\delta = 2,52$ (s, 4H, N-CH₂-CH₂), $\delta = 3,57$ (s, 4H, CH₂-N), $\delta = 6,53$ (d, 2H, CH_{arom}), $\delta = 7,37$ (dd, 2H, CH_{arom}), $\delta = 7,42$ (d, 2H, CH_{arom}).

[Pd(HSS)] előállítása. 4 ml vízben feloldottam 114,3 mg (0,24 mmol) HSS ligandumot és 73,9 mg (0,26 mmol) (NH₄)₂[PdCl₄]-ot. Az oldatot Schlenk-edényben, argon atmoszférában egy éjszakán át 60 °C-on kevertettem. Az elegyet szobahőmérsékletre hűtöttem és 20 ml abszolút etanolt adtam hozzá, majd két órán át fagyasztoóban hűtöttem. A

kivált sárga színű szilárd anyagot G4-es üvegszűrőn szűrtem, abszolút etanollal mostam, és dietil-éterrel szárítottam. Kitermelés: 135 mg (0,23 mmol, 97 %). ^1H NMR (D_2O): $\delta=2,78$ (d, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$), $\delta= 2,94$ (d, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$), $\delta= 3,46$ (d, 2H, $\text{CH}_2\text{-NH}$), $\delta= 4,16$ (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-NH}$), $\delta= 6,81$ (d, 2H, CH_{arom}), $\delta= 7,42$ (s, 2H, CH_{arom}), $\delta= 7,47$ (d, 2H, CH_{arom}).

[Pd(CyHSS)] előállítása. A komplexet a [Pd(HSS)] szintézismódszerével megegyezően állítottam elő, azonban ligandumként 127,3 mg (0,24 mmol) CyHSS-t alkalmaztam. Kitermelés: 135 mg (0,213 mmol, 89 %). ^1H NMR (D_2O), a cisz- és transz-izomerek jelei nem különülnek el: $\delta= 1,12\text{-}4,63$ (m, 14H, $-\text{CH}_2\text{-gyűrű}$, $-\text{CH}_2\text{-gyűrű}$, $\text{CH}_2\text{-NH}$), $\delta= 6,75\text{-}6,96$ (m, 2H, CH_{arom}), $\delta= 7,47\text{-}7,67$ (m, 4H, CH_{arom}).

[Pd(BuHSS)] előállítása. A komplexet a [Pd(HSS)] szintézismódszerével megegyezően állítottam elő, azonban ligandumként 121,1 mg (0,24 mmol) BuHSS-t alkalmaztam. Kitermelés: 100 mg (0,164 mmol, 69 %). ^1H NMR (D_2O): $\delta= 1,61$ (m, 2H, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$), $\delta= 2,27$ (m, 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$), $\delta= 2,44$ (m, 2H, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$), $\delta= 3,33$ (d, 2H, $\text{CH}_2\text{-NH}$), $\delta= 4,13$ (d, 2H, $\text{CH}_2\text{-NH}$), $\delta= 6,85$ (d, 2H, CH_{arom}), $\delta= 7,44$ (s, 2H, CH_{arom}), $\delta= 7,52$ (d, 2H, CH_{arom}).

2.4. A [Pd(BuHSS)] komplex rögzítése ioncserélő gyantán

A heterogenizálás során alkalmazott ioncserélőket felhasználás előtt kondicionáltam. A művelet során 250 mg ioncserélő gyantát 50 ml 10 %-os sósavoldatban kevertettem 20 percen keresztül, majd szűrtem és desztillált vízzel semlegesre mostam. Ezt követően 20 percig 10 %-os NaOH-oldatban kevertettem a gyantát, majd szűrtem és desztillált vízzel mostam. Az előző két műveletet még háromszor megismételtem. Végül még 20 percen keresztül 10 %-os HCl-oldatban kevertettem az ioncserélőt. Desztillált vízzel és dietil-éterrel mostam, majd csökkentett nyomáson szárítottam.

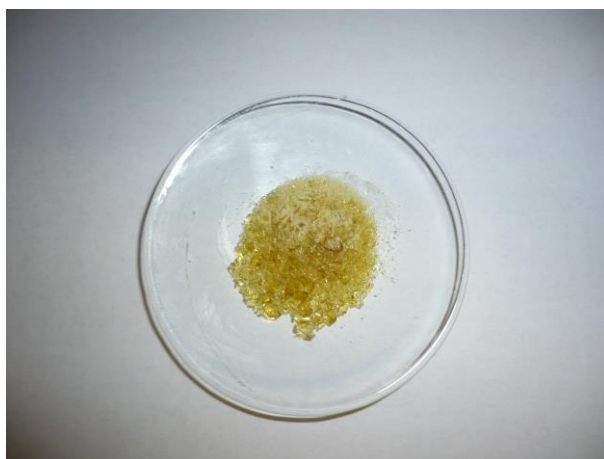
A katalizátor rögzítése úgy történt, hogy egy Schlenk-edénybe bemértem 250 mg ioncserélő gyantát, melyhez hozzáadtam 50 mg [Pd(BuHSS)] 75 ml 0,01 M-os sósavas oldatát. Az így elkészült reakcióelegyet argon atmoszféra alatt kevertettem három napon keresztül. Az oldat sárga színének eltűnése jelezte, hogy a rögzítés sikeres volt. Az elegyet szűrtem, desztillált vízzel mostam, majd acetonnal és dietil-éterrel szárítottam.

Spektrofotometriás módszer segítségével meghatároztam, hogy mennyi katalizátor kötődött meg az ioncserélők felületén. A komplex oldatának abszorbanciáját mértem a

rögzítés előtt és a rögzítés után. Az oldat kiindulási koncentrációjának ismeretében, a Lambert-Beer törvény segítségével kiszámolható az oldat koncentrációja a rögzítés után. Ebből meghatározható, hogy mennyi komplex kötődött meg. Megállapítható, hogy a katalizátor szinte teljes mértékben megkötődött.

2.5. A [Pd(BuHSS)] komplex elővegesítése

25 mg komplexet oldottam 2,5 ml vízben, majd ehhez hozzáadtam 3,5 ml metanolt és 2,5 ml TMOS-t. A reakcióelegyet gélesedésig kevertettem, majd a keverést megszüntetve egy hétvégére állni hagytam. Ezt követően a maradék víz és metanol eltávolítása érdekében a gélesedett katalizátort 40 °C-on vákuumban P_2O_5 felett szárítottam, melynek eredményeképpen kemény, üvegszerű katalizátort kaptam (10. ábra). A terméket apróra törve alkalmaztam a reakciókban.



10. ábra: A szol-gél módszerrel előállított katalizátor

2.6. A Sonogashira kapcsolási reakciók kivitelezése, elemzése

A homogén körülmények között végrehajtott reakciók esetén egy reakcióedénybe bemértem a katalizátor vizes oldatát, amely $5 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-4}$ mmol katalizátort tartalmazott. Ezt 3 ml-re egészítettem ki desztillált vízzel, majd hozzáadtam 0,5 mmol aril-halogenidet és 0,75 mmol terminális acetilént, végül a reakcióhoz szükséges bázis mennyiségét

(0,5-3 mmol). Az edényt gumidugóval lezártam, és az elegyet a szükséges hőmérsékleten a reakció teljes tartama alatt folyamatosan kevertetem.

Az ioncserélőn rögzített komplex aktivitását $100/1 = \text{szubsztrátum/katalizátor arány}$ nál vizsgáltam. Ehhez számított mennyiségű heterogenizált katalizátort mértem be egy reakcióedénybe, melyhez 3 ml vizet, 56 μl (0,5 mmol) jódbenzolt és 83 μl (0,75 mmol) fenilacetilént adtam. Bázisként 280 μl (2 mmol) trietil-amint használtam. A reakciókat 60 °C-on, 4 óra reakcióidő alkalmazásával végeztem.

Az elüvegesített katalizátor aktivitásának vizsgálata során $1000/1 = \text{szubsztrátum/katalizátor arány}$ t alkalmaztam. Egy reakcióedénybe számolt mennyiségű katalizátort mértem be, melyhez 56 μl (0,5 mmol) jódbenzolt és 83 μl (0,75 mmol) fenilacetilént adtam. Bázisként 280 μl (2 mmol) trietil-amint használtam. A reakciókat minden esetben 3 ml vízben 80 °C hőmérsékleten végeztem.

A reakciók feldolgozását a következőképpen végeztem: a lehűtött reakcióelegyhez 2 ml kloroformot adtam, és alaposan összeráztam a két fázist. 15-20 perc elteltével Pasteur-pipettával elválasztottam a szerves fázist, melyet MgSO_4 -os csövön keresztül mintatartóba engedtem.

Az elemzés Agilent 7890A típusú gázkromatográfon történt - mely automata mintaadagolóval rendelkezik - HP-5-ös kolonnán a következő hőmérsékletprogrammal: 130 °C 4 percig, aztán fűtés 60 °C/perccel 250 °C-ig, ahol 7 percig tarjuk a hőmérsékletet. A vivőgáz nitrogén volt, amelyet nitrogéngenerátor állított elő. A detektálás lángionizációs detektorral történt. A detektálási hőmérséklet 300 °C. Az injektált minta térfogata 1 μl , az injektor hőmérséklete 250 °C. A teljes koncentrációtartományban megtörtént a mérés kalibrálása, ezért belső standardot nem alkalmaztunk.

2.7. Számítások, képletek

Konverzió:

$$K = \frac{A_{\text{termék}}}{A_{\text{kiindulási}} + A_{\text{termék}}} \quad (\%) \quad (1)$$

A konverziót a kromatogramok alapján számítottam: a termék csúcs alatti területe ($A_{\text{termék}}$) és a kiindulási anyag csúcs alatti területének ($A_{\text{kiindulási}}$, aril-halogenid) százalékos arányaként definiáltam.

Óránkénti katalitikus ciklusszám (TOF):

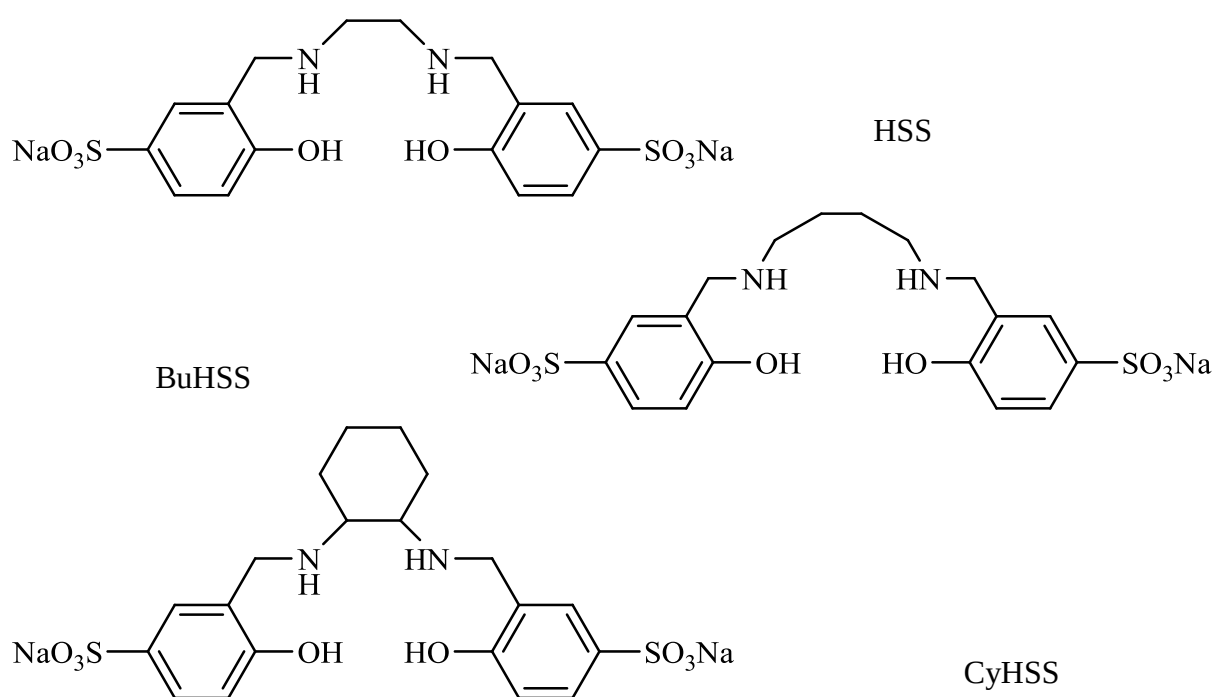
$$\text{TOF} = \text{konverzió } (\%) * \frac{[\text{szubsztrátum}]/[\text{katalizátor}]}{100 \times \text{óra}} \quad (\text{h}^{-1}) \quad (2)$$

3. Eredmények leírása és értékelése

3.1. Vízoldható szalán ligandumok és Pd-komplexeik

Manapság egyre elterjedtebbé válik a „zöld kémia” kifejezés használata. Ennek jegyében a víz, mint oldószer alkalmazása is egyre gyakoribb, annak környezetkímélő jellege miatt. Használatával elkerülhető a mérgező és gyúlékony szerves oldószerek alkalmazása. Így a laboratóriumban végzett munka kevésbé veszélyes, és anyagilag is kedvezőbb a víz a drága oldószerek helyett. Vízben oldódó katalizátor alkalmazásával a reakciók során képződő szerves vegyületek kinyerhetők, míg a katalizátor a vizes fázisban marad. Ez lehetővé teszi a komplexek egyszerűbb újrafelhasználását. Ezért is volt számomra fontos vízoldható ligandumok és azok komplexeinek előállítása.

Munkám során három vízoldható szalán ligandumot állítottam elő (11. ábra), melyek a HSS, a BuHSS és a CyHSS.



11. ábra: Az általam előállított szulfoszalán ligandumok

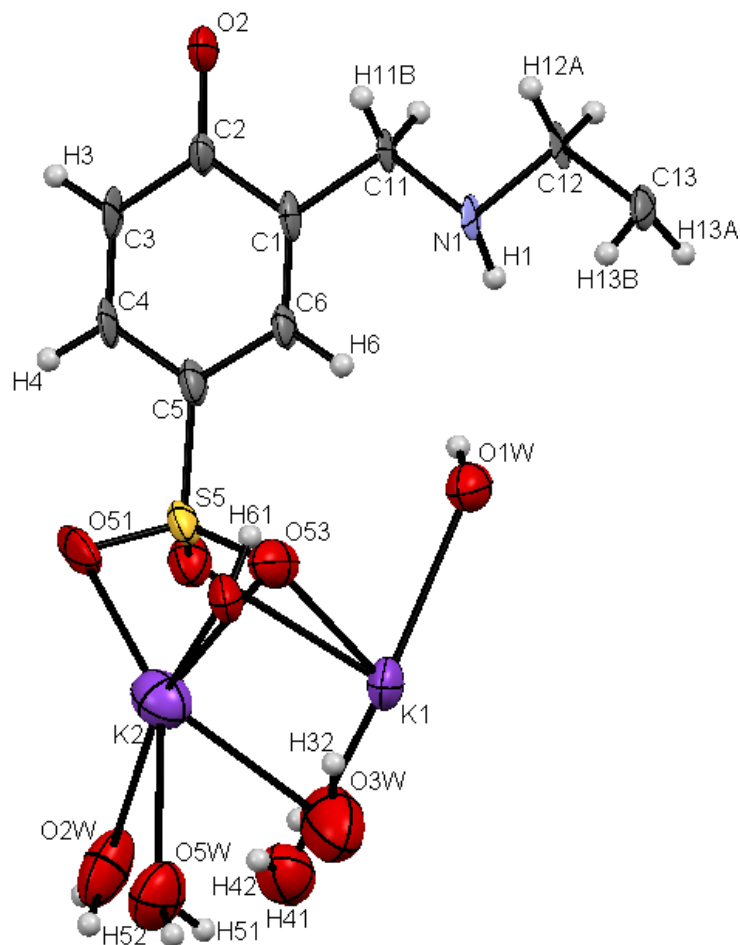
A ligandumok neveit a szerkezetükből származtattam. A HSS jelentése: Hidrogénezett Szulfonált Szalén. A további ligandumok rövidítései a diamin híd szerkezetére utalnak: Bu - 1,4-diaminobután, Cy - 1,2-diaminociklohexán. Ezen ligandumok közül a HSS irodalomban már ismert [1, 18]. A ligandumok előállítását az irodalmi áttekintésben már

ismertetett ötlépéses szintézismódszerrel végeztem [1, 8], mely részletesen a Kísérleti rész 2.3.-as pontjában található. Az előállított ligandumok tisztaságát ^1H -NMR-spektroszkópiával jellemeztük.

A BuHSS röntgen-diffrakciós szerkezet-meghatározását is elvégeztük. A ligandumot híg kálium-hidroxid oldatban oldottam fel, majd izopropanolt rétegeztem rá. Hűtőszekrényben 3 hét tárolás után színtelen, prizma alakú kristályokat különítettünk el.

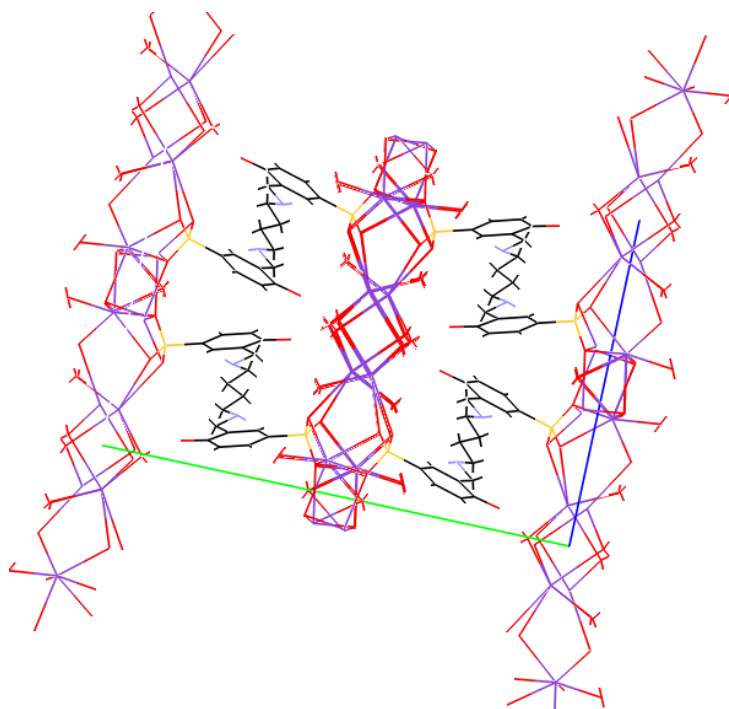
A kristályszerkezet aszimmetrikus egysége (12. ábra) az általam előállított molekulának a felét tartalmazza, mely C_2 szimmetriával bír. A kristálytani adatok a mellékletben találhatóak. A BuHSS ligandum atomjainak távolsága, illetve kötésszöge (lásd: melléklet) jó egyezést mutat az irodalomban fellelhető hasonló molekulák adataival [1, 39-41]. A ligandumban található fenolos oxigén atomok deprotonáltak, aminek oka a lúgos oldatból történt kristályosítás. A szulfonsav csoporthoz, valamint a fenolos oxigénhez ellenionként két kálium-ion található az elemi cellában. A kálium-ionokat további négy vízmolekula veszi körül, melyek közül kettő hidat képez közöttük. Ezen kívül a szulfonsav-csoport három oxigén atomja stabilizálja a szerkezetet, így megvalósul a kálium-ionok hetes koordinációja. A deprotonált fenolos oxigén és a szerves polimerben található víz-molekulák között gyenge hidrogén-kötés létesül.

A BuHSS ligandum helyzetét a két szulfonsav csoportjához tartozó szerves lánchoz határozza meg, mely kijelöli és rögzíti azt. A Rogez és munkatársai által meghatározott Ni-szulfoszalén komplexszel ellentétben [9], a mi esetünkben a ligandum nem párhuzamos síkokban helyezkedik el a szerves polimer között.



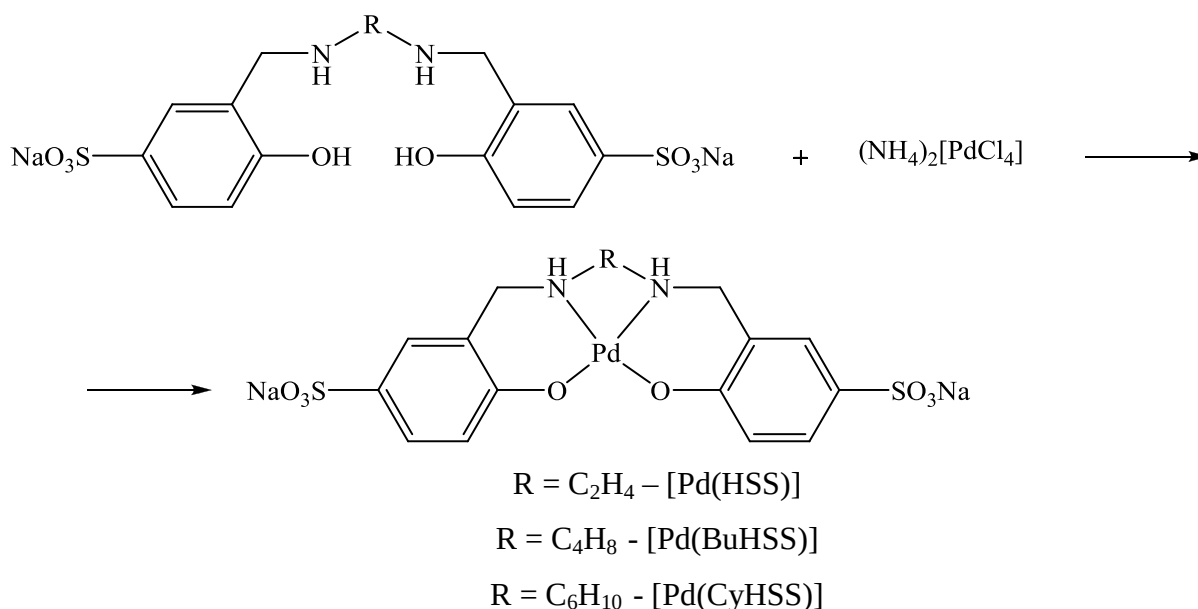
12. ábra: A BuHSS aszimmetrikus egységének ORTEP diagramja

Az általunk meghatározott réteges szerkezetre számos példa ismert az irodalomban. A meta helyzetben monoszulfonált trifenil-foszfin (*mtppps*) guanidinium-ionnal stabilizált kristályának szerkezete hasonló elrendezést mutat [42]. A *mtppps*-t, valamint a szulfonált szalán ligandumokat igen nehéz kristályosítani [1, 9]. Ehhez a folyamathoz általában valamilyen kristályosodást elősegítő anyagot szoktak alkalmazni, amely esetünkben a KOH volt. A következő ábra (13. ábra) a molekula hosszú távú elrendeződését mutatja be, melyen jól látható a réteges szerkezet, melyet a szerves molekula és a szervetlen polimer lánc alkot.



13. ábra A BuHSS ligandum hosszú táv elrendeződése (packing diagram)

A kívánt palládium komplexek előállítását is részletesen a Kísérleti részben ismertettem. Az alábbi reakcióegyenlettel írható le a folyamat (14. ábra):

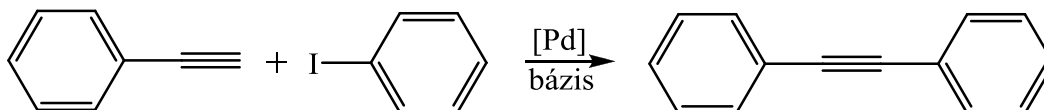


14. ábra: Vízoldható Pd-szalán komplexek előállítása

A preparált Pd-komplexek nem levegőérzékenyek és vizes oldatuk hónapokig is eltárolható katalitikus aktivitásuk csökkenése nélkül. Remekül oldódnak vízben, DMSO-ban és THF-ben, viszont oldhatatlanok más szerves oldószerekben.

3.2. Sonogashira-kapcsolás foszfin- és rézmentes körülmények között

A sikeresen előállított vízdoldható Pd-szálán komplexek katalitikus aktivitását vizsgáltam Sonogashira-kapcsolás során. A reakciókörülmények optimalizálása érdekében modellreakcióként jódbenzol és fenilacetilén kapcsolását választottam (15. ábra). A reakciók során oldószerként vizet alkalmaztam, a szerves fázist a szubsztrátumok, valamint a szerves bázis alkotta. A fázisok közti megfelelő érintkezést folyamatos kevertetéssel biztosítottam.



15. ábra: Fenilacetilén kapcsolása jódbenzollal

A reakció végén a termék szerves oldószerrel egyszerűen kinyerhető, melyhez extrahálószerként kloroformot használtam. A reakciók eredményességét gázkromatográfiás mérésekkel vizsgáltam.

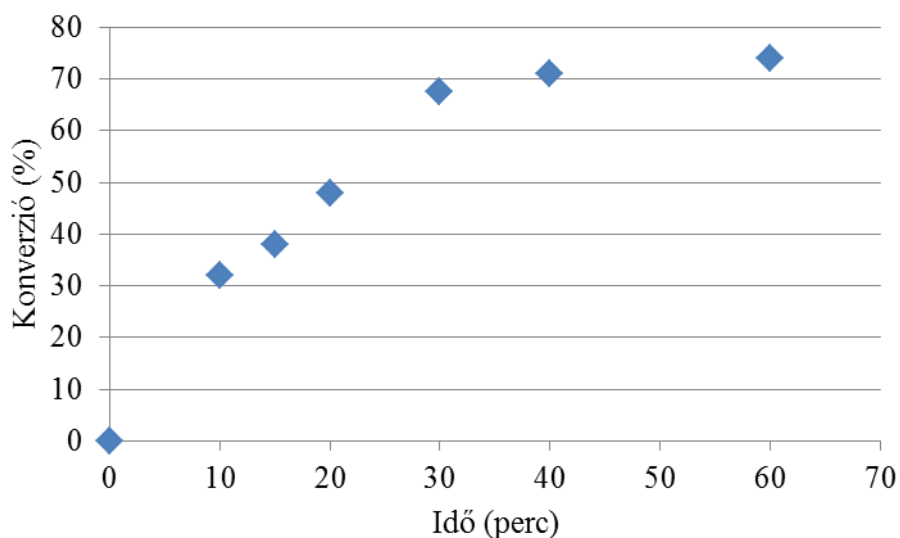
Rézmentes Sonogashira-kapcsolás során a megfelelő konverzió eléréséhez elengedhetetlen valamilyen bázis alkalmazása. Így először adott körülmények között megvizsgáltam különböző bázisok hatását a konverzióértékekre (1. táblázat). Azt tapasztaltam, hogy a reakció kis mértékben lejátszódik bázis alkalmazása nélkül is, azonban bázis használatával az átalakulás mértéke ugrásszerűen nő. Az általam vizsgált szervetlen bázisok közül a nátrium- és kálium-hidroxid alkalmas bázisnak bizonyul a Sonogashira-kapcsolás kivitelezéséhez, azonban szerves bázisok esetén még nagyobb konverzióértékeket kaptam. A legnagyobb átalakulást trietil-amin alkalmazásával értem el, így a további kísérleteket ezzel a bázissal végeztem. A reakciók kivitelezése során diin-típusú Glaser-termék képződését egyik esetben sem tapasztaltam.

1. táblázat: Jódbenzol és fenilacetilén kapcsolása - különböző bázisok alkalmazása

	Bázis	Konverzió (%)
1	-	2
2	NaOH	20
3	KOH	37
4	Na ₂ CO ₃	10
5	K ₂ CO ₃	3
6	KHCO ₃	2
7	Cs ₂ CO ₃	11
8	HCOONa	2
9	HCOOK	2
10	CH ₃ COONa	2
11	trietyl-amin	74
12	dietil-amin	43
13	pirrolidin	67
14	1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-én	29

Reakciókörülmények: $5 \cdot 10^{-3}$ mmol [Pd(BuHSS)], 0,5 mmol jódbenzol, 0,75 mmol fenilacetilén, 1 mmol bázis, 3 ml víz, 1 óra, 80 °C.

Vizsgáltam a reakcióelegy összetételét az idő függvényében. Azt tapasztaltam, hogy fél óra reakcióidő eléréséig a konverzió értéke gyorsan nő, majd ezután csak lassan növekszik (16. ábra).

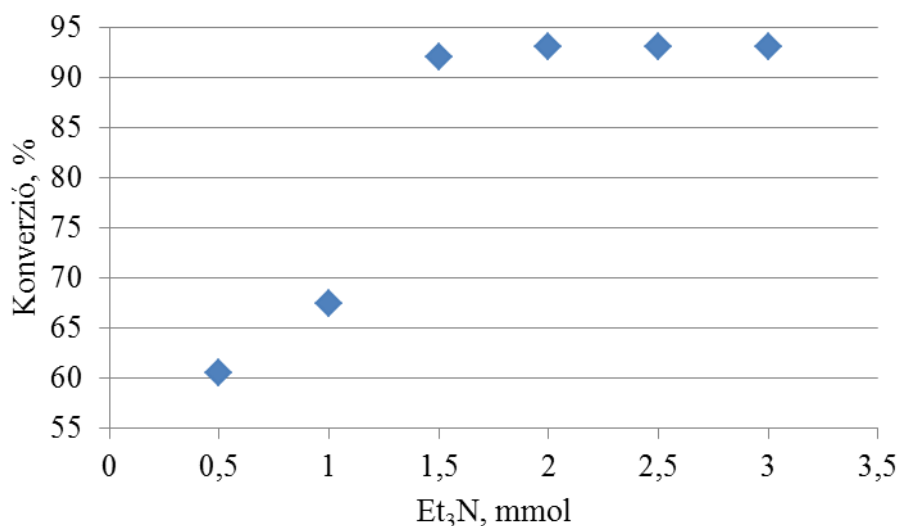


16. ábra: Jódbenzol kapcsolása fenilacetilénnel az idő függvényében

Reakciókörülmények: $5 \cdot 10^{-3}$ mmol [Pd(BuHSS)], 0,5 mmol jódbenzol, 0,75 mmol fenilacetilén, 1 mmol Et₃N, 3 ml víz, 80 °C.

Ennek okát a reakcióelegyhez adott bázis mennyiségében kerestem. Azt feltételeztem, hogy a bázis mennyisége nem elegendő a kapcsolat teljes lejátszódásához. A reakció előrehaladásával a bázisnak kettős szerepe lesz: részt vesz a katalitikus ciklusban, valamint a képződő szervesetlen savval (HI) kvaterner ammóniumsót képez. Ennek következtében a szabad bázis mennyisége lecsökken, ami az átalakulás mértékének lassabb növekedéséhez vezet.

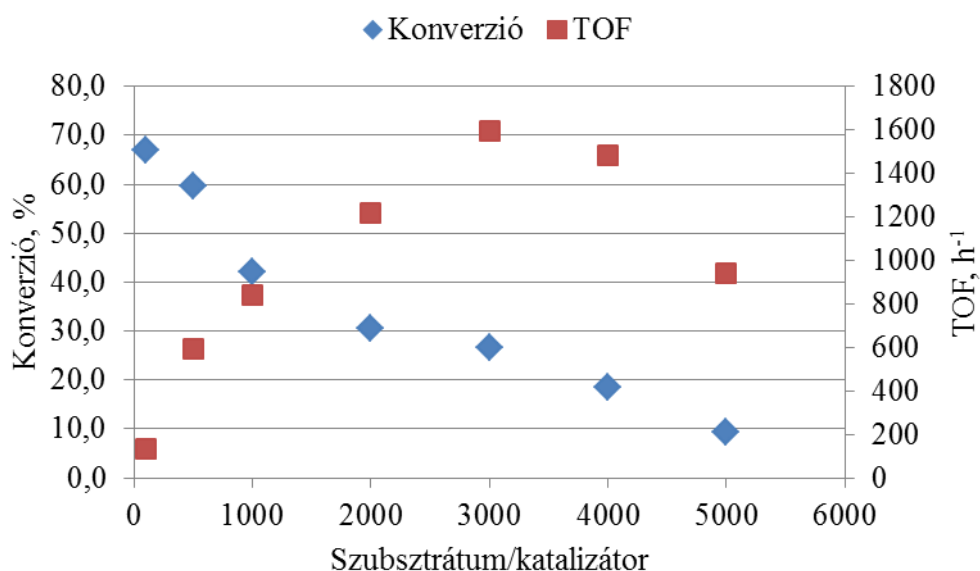
Feltételezésem bizonyítására $100/1 = \text{szubsztrátum/katalizátor arány}$ nál, 1 órás reakcióidővel vizsgálatokat végeztem a bázis mennyiségének változtatásával (17. ábra). Eredményeimből kiderül, hogy a szubsztrátum/bázis = $1/4$ arányig a konverzió növekszik (93 %) - összhangban elképzeléseimmel - viszont a bázis mennyiségének további növelésével a konverzió már nem változik. Ezért további méréseimet $1/4 = \text{szubsztrátum/bázis arány}$ mellett végeztem.



17. ábra: Jódbenzol kapcsolása fenilacetilénnel, a szubsztrátum/bázis arány vizsgálata

Reakciókörülmények: $5 \cdot 10^{-3}$ mmol [Pd(BuHSS)], 0,5 mmol jódbenzol, 0,75 mmol fenilacetilén, 3 ml víz, 80 °C, 1 óra.

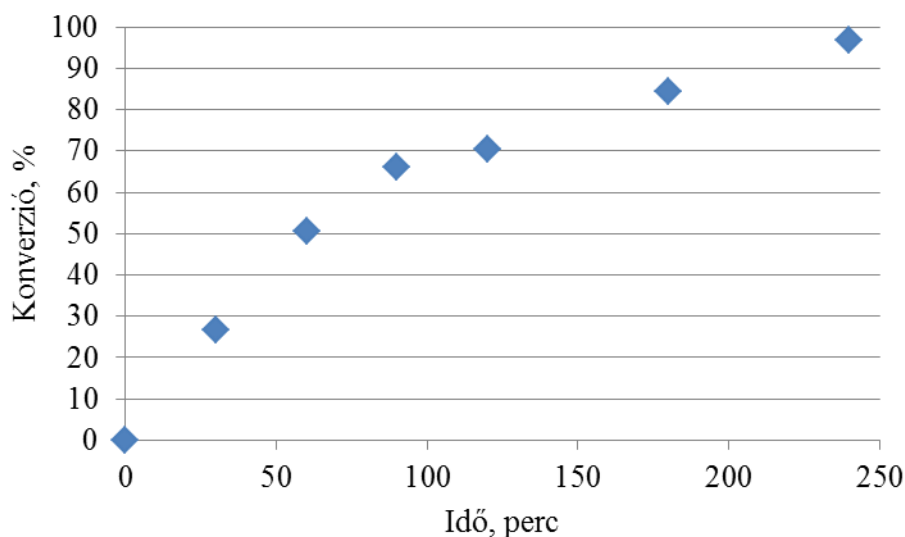
Vizsgáltam a katalizátormennyiség változásának hatását a konverzióértékekre. Méréseimet 100/1 – 5000/1 = szubsztrátum/katalizátor arány tartományban végeztem el (18. ábra). Ahogyan az várható volt, a katalizátor mennyiségének csökkentésével a konverzió értéke is alacsonyabbá válik. Azonban az óránkénti katalitikus ciklusszám (TOF) egy maximum görbe alapján változott. Eredményeim azt mutatták, hogy a katalizátor 3000/1 = szubsztrátum/katalizátor aránynál a legaktívabb (TOF= 1596 h⁻¹).



18. ábra: Jódbenzol kapcsolása fenilacetilénnel: a szubsztrátum/katalizátor arány vizsgálata

Reakciókörülmények: 0,5 mmol jódbenzol, 0,75 mmol fenilacetilén, 2 mmol Et₃N, 3 ml víz, 80 °C, 30 perc.

Ennél az aránynál a reakció időfüggését is vizsgáltam (19. ábra). Azt tapasztaltam, hogy a reakció 70 %-os konverzióig gyorsan lejátsszódik, majd kisebb sebességgel, de tovább folytatódik. Négy óra alatt az átalakulás majdnem teljes: 97 % [43].



19. ábra: Jódbenzol kapcsolása fenilacetilénnel: időfüggés

Reakciókörülmények: 0,5 mmol jód-benzol; 0,75 mmol fenilacetilén; $1,67 \cdot 10^{-4}$ mmol [Pd(BuHSS)]; 2 mmol Et₃N; 3 ml víz; 80 °C.

Optimalizált reakciókörülmények között vizsgáltam az előállított komplexek aktivitását is (2. táblázat). Eredményeim alapján megállapítható, hogy a [Pd(BuHSS)] és a [Pd(CyHSS)] közel azonos aktivitással rendelkezik, míg a [Pd(HSS)] komplex hatékonysága kevéssel elmarad az előbb említettekétől.

2. táblázat: A Pd-szulfoszalán komplexek aktivitásának összehasonlítása

	Katalizátor	Konverzió	TOF (h ⁻¹)
1	[Pd(HSS)]	46	1380
2	[Pd(BuHSS)]	51	1530
3	[Pd(CyHSS)]	55	1650

Reakciókörülmények: $1,67 \cdot 10^{-4}$ mmol katalizátor, 0,5 mmol jódbenzol, 0,75 mmol fenilacetilén, 2 mmol Et₃N, 3 ml víz, 80 °C, 1 óra.

A [Pd(BuHSS)] katalizátor aktivitásának vizsgálata céljából elvégeztem különböző aril-halogenidek és terminális acetilének kapcsolását optimalizált reakciókörülmények között (3. táblázat). Az elektronszívó csoportokat tartalmazó jódszármazékok kapcsolása esetén nőttek, míg az elektronszállító szubsztituenseket tartalmazó jódszármazékok vizsgálatakor csökkentek a konverzióértékek a modellreakcióként választott fenilacetilén-jódbenzol

reakcióban tapasztaltakhoz képest. Ez a hatás azzal magyarázható, hogy az elektronvonzó csoport hatására csökken az elektronsűrűség az aromás gyűrűn, ami magával vonzza az aromás szénatom és a halogénatom közötti kötés gyengülését is. Elektronküldő csoportok esetén az aromás gyűrű elektronsűrűségének növekedésével az aromás szénatom és halogénatom közti kötés erősödik.

3. táblázat: Aril-halogenidek Sonogashira-kapcsolása terminális acetilénnel

	Halogénszármazék	Terminális acetilén	Konverzió (%)
1	jódbenzol	fenilacetilén	51
2	jódbenzol	4-etinil-anizol	60
3	jódbenzol	propargil-alkohol	8
4	4-jódanilin	fenilacetilén	34
5	4-jódanizol	fenilacetilén	35
6	1-jód-4-nitrobenzol	fenilacetilén	87
7	1-bróm-4-jódbenzol	fenilacetilén	93
8	2,4-difluor-1-jódbenzol	fenilacetilén	37
9 ^a	1-jód-4-klórbenzol	fenilacetilén	66
10 ^a	brómbenzol	fenilacetilén	64
11 ^a	1,3-dibrómbenzol	fenilacetilén	89
12 ^a	1-brómnafalin	fenilacetilén	16
13 ^b	klórbenzol	fenilacetilén	22
14 ^b	1,2-diklórbenzol	fenilacetilén	69

Reakciókörülmények: $1,67 \cdot 10^{-4}$ mmol [Pd(BuHSS)]; 0,5 mmol halogénszármazék; 0,75 mmol terminális acetilén; 2 mmol Et₃N; 3 ml víz; 80 °C; 1 óra. ^a 10^{-3} mmol [Pd(BuHSS)]; 20 óra. ^b $5 \cdot 10^{-3}$ mmol [Pd(BuHSS)]; 20 óra.

A propargil-alkohol és jódbenzol kapcsolása esetén azt tapasztaltam, hogy a konverzió elmarad a fenilacetilén reakciója esetén kapott értéktől. Ezzel ellentétben a 4-etinil-anizol és jódbenzol reakciójában a reakciósebesség nőtt azonos körülmények között.

A klór- és brómszármazékok kapcsolási reakciói nehezebben játszódnak le. Eredményeim alapján elmondható, hogy a reakcióidő és a katalizátor koncentrációjának növelése esetén a [Pd(BuHSS)] komplex megfelelő katalizátora ezeknek a reakcióknak is.

A [Pd(BuHSS)] komplexet rögzítettem Dowex 1X8-100 és Amberlite IRA-900 anioncserélő gyantákra. Ennek sikerességét spektrofotometriás módszerrel ellenőriztem. Ezek alapján megállapítható, hogy a komplex mindkét esetben gyakorlatilag teljes mértékben megkötődött az ioncserélők felületén.

A heterogenizált katalizátor aktivitását jódbenzol és fenilacetilén reakciójában 100/1 = szubsztrátum/katalizátor aránynál vizsgáltam (4. táblázat). Annak meghatározására, hogy a katalizátor leoldódik-e a gyantáról, a következő módszert alkalmaztam: a reakcióelegyeket két órán keresztül katalizátorral kevertettem 60 °C hőmérsékleten, majd ezeket lehűtöttem és kiszűrtem a rögzített katalizátort. Ezt követően további két órán át folytattam a reakciókat katalizátor nélkül.

4. táblázat: Fenilacetilén és jódbenzol kapcsolása ioncserélőn rögzített katalizátorral

	Ioncsrelő	Reakcióidő (óra)	Konverzió (%)
1	Dowex 1X8-100	2	54
2	Dowex 1X8-100	2+2 ^a	70
3	Dowex 1X8-100	4	71
4	Amberlite IRA-900	2	56
5	Amberlite IRA-900	2+2 ^a	71
6	Amberlite IRA-900	4	71

Reakciókörülmények: $5 \cdot 10^{-3}$ mmol rögzített [Pd(BuHSS)]; 0,5 mmol jódbenzol; 0,75 mmol fenilacetilén; 2 mmol Et₃N; 3 ml víz; 60 °C. ^aA reakciókat két óra reakcióidő után megállítottam, a katalizátort kiszűrtem, majd újabb két órán keresztül kevertettem azokat katalizátor nélkül.

Habár mindkét ioncserélő alkalmazása esetén jelentős átalakulást értem el, azonban a megszakított reakciók eredményeiből látható, hogy a reakció során a katalizátor leoldódik az ioncserélő gyanta felületéről.

Eredményeimből megállapítható, hogy a vizsgált gyanták esetén az általam alkalmazott heterogenizálási módszer nem volt sikeres.

A [Pd(BuHSS)] komplex elővegyesítése során kapott katalizátor aktivitását vizsgáltam a modellvegyületekként választott jódbenzol és fenilacetilén kapcsolásában (5. táblázat). A reakciókat 1000/1 = szubsztrátum/katalizátor aránynál, 80 °C hőmérsékleten végeztem. A próbareakciók kivitelezése során a katalizátor leoldódását vizsgáltam. Erre a következő módszert alkalmaztam: egy reakcióhoz szükséges mennyiségű gélesedett komplexet mértem be egy reakcióedénybe, majd 3,5 ml vizet és 280 µl trietil-amint adtam hozzá. Az elegyet 1

órán keresztül 80 °C-on kevertetem, majd a katalizátort üvegszűrőn kiszűrtem. Az így kapott anyalúgból 3 ml-t használtam fel a reakciókban.

5. táblázat: A szol-gél módszerrel előállított katalizátor aktivitásának vizsgálata

	Reakcióidő (óra)	Konverzió (%)
1	1	20
2	2	42
3	1+1 ^a	4

Reakciókörülmények: 14,8 mg elüvegesített katalizátor ($5 \cdot 10^{-4}$ mmol [Pd(BuHSS)]); 0,5 mmol jódbenzol; 0,75 mmol fenilacetilén; 2 mmol Et₃N; 3 ml víz, 80 °C; ^aA katalizátort 1 órán keresztül kevertetem vízzel és trietil-aminnal, majd a szűrés után kapott anyalúgot használtam a reakcióban. Az elegyhez újabb 280 µl Et₃N-t adtam.

A kísérleti eredmények alapján elmondható, hogy az átalakulás mértéke jelentősen csökken a homogén körülmények között kivitelezett reakciókhoz képest, azonban az alkalmazott reakciókörülmények között nem tapasztaltam jelentős mértékű leoldódást. Ezek alapján megállapítható, hogy a szol-gél módszerrel heterogenizált komplex alkalmas katalizátora lehet a Sonogashira kapcsolási reakcióknak, azonban a reakciókörülmények optimalizálásához további kísérletek elvégzése szükséges.

Összefoglalás

Munkám során három vízdoldható szalán típusú ligandumot és azok Pd-komplexeit szintetizáltam és jellemeztem.

A Sonogashira-kapcsolás vizsgálatára jódbenzol és fenilacetilén reakcióját választottam. Oldószerként vizet alkalmaztam, a szubsztrátumok és a szerves bázis képezték a szerves fázist. A modellreakciók kivitelezése során a $[Pd(BuHSS)]$ komplexet alkalmaztam.

Tanulmányoztam különböző szerves és szervetlen bázisok hatását a reakciósebességre, melynek során trietil-amin bázis hozzáadása mellett értem el a legnagyobb átalakulást. Trietil-amin bázissal vizsgáltam a reakció időfüggését. Azt tapasztaltam, hogy fél óra reakcióidőig a konverzió értéke gyorsan nő, majd ezután lelassul. Ennek okát keresve tanulmányoztam a szubsztrátum/bázis arány reakcióra gyakorolt hatását. Azt tapasztaltam, hogy 1/4 aránynál a reakció már 1 óra alatt is közel teljes mértékben lejátszódik. Ez azzal magyarázható, hogy az alacsonyabb arányoknál a bázis mennyisége nem elegendő a reakció teljes végbemeneteléséhez, hiszen kettős szerepet tölt be a kapcsolás folyamán: részt vesz a katalitikus ciklusban, és kvaterner ammóniumsót alkot a képződő szervetlen savval.

A katalizátor mennyiségének hatását is vizsgáltam az átalakulás mértékére. A Pd-komplex arányának csökkenésével természetesen a konverzió is csökkent. Azonban az óránkénti katalitikus ciklusszám (TOF) maximum görbe alapján változott, melynek legmagasabb értéke 1596 h^{-1} ($3000/1 =$ szubsztrátum/katalizátor arány 30 perc reakcióidő). A reakció időfüggését is tanulmányoztam, mely alapján elmondható, hogy 4 óra alatt a kapcsolás majdnem teljesen lejátszódik.

Optimalizált reakciókörülmények között vizsgáltam az általam előállított komplexek aktivitását. Megállapítható, hogy a $[Pd(HSS)]$ aktivitása kevéssel elmarad a $[Pd(BuHSS)]$ és a $[Pd(CyHSS)]$ aktivitásától.

A komplexek felhasználhatóságának felderítése céljából vizsgáltam különböző elektronküldő és elektronszívó szubsztituenseket tartalmazó aril-halogenidek és terminális acetilének kapcsolását. Az elektronszívó csoportokat tartalmazó aril-jodidok kapcsolása esetén a reakció sebessége nőtt, míg az elektronküldő csoportot tartalmazó halogénszármazékok esetén csökkent a reakciósebesség a modellreakcióhoz képest. Kísérleti eredményeim alapján megállapítható, hogy nagyobb mennyiségű katalizátor, és hosszabb reakcióidő alkalmazásával aril-kloridok és -bromidok is reakcióba vihetők.

A $[\text{Pd}(\text{BuHSS})]$ -t Dowex 1X8-100 és Amberlite IRA-900 anioncserélőre rögzítettem, majd aktivitását fenilacetilén és jódbenzol reakciójában vizsgáltam. Az elvégzett kísérletek alapján elmondható, hogy a katalizátor leoldódik az ioncserélőről a reakciók során.

Szol-gél módszer segítségével heterogenizáltam a $[\text{Pd}(\text{BuHSS})]$ komplexet. Az így kapott katalizátorral próbareakciókat végeztem, melynek eredményeiből megállapítható, hogy nem történt jelentős mértékű leoldódás.

Eredményeim alapján elmondható, hogy az előállított Pd-szulfoszalán komplexek hatékonyak vizes közegű Sonogashira kapcsolási reakciókban. A kiemelkedő aktivitást foszfin- és rézmentes körülmények között értem el, hozzáadott fázistranszfer katalizátor nélkül.

Summary

During our work three water-soluble sulfonated salan type ligands and their Pd-complexes were prepared.

To examine the Sonogashira cross-coupling reaction iodobenzene and phenylacetylene were used as substrates and water as solvent. Substrates, product and the organic base were retained in the organic phase. [Pd(BuHSS)] complex was used to carry out the reactions.

The effects of inorganic and organic bases were studied on the reaction rate. The highest conversion was reached by using triethylamine as a base. The effect of the reaction time has been studied in the presence of triethylamine. It was found that the conversion increased fast in the first 30 minutes and after that the reaction is slowed down. To find the cause of this phenomenon, the substrate/base ratio was studied. It can be stated that almost 100 % conversion is given in one hour reaction time by using 1/4 = substrate/base rate. At lower rate the amount of base is not enough to carry out the reaction completely.

The effect of the amount of the catalyst was examined on the reaction rate. The highest activity was reached by using the substrate/catalyst = 3000/1 ratio in 30 minutes reaction time (TOF = 1596 h⁻¹). The coupling was almost complete in 4 hours reaction time.

The activities of the catalysts were compared under optimized reaction conditions. It can be stated that [Pd(BuHSS)] and [Pd(CyHSS)] are more effective than the [Pd(HSS)].

The applicability of the complexes were studied by using several aryl iodides with electron withdrawing or donating substituents and several terminal alkynes in the coupling reactions. Aryl iodides containing electron withdrawing groups reacted faster and the aryl iodides with electron donating groups reacted slower compared to iodobenzene. Based on our results, aryl chlorides and aryl bromides can also be reacted by using a higher amount of catalyst and longer reaction time.

The [Pd(BuHSS)] was heterogenized on two anion exchange resins. The catalytic activity of the heterogenized complex was examined in the coupling reaction of iodobenzene and phenylacetylene. However, substantial leaching of the catalyst was observed.

The [Pd(BuHSS)] complex was entrapped in SiO₂ sol-gel matrices. The catalytic activity was studied and in this case leaching of the catalyst was not observed.

In summary, it can be stated that the synthesized complexes are highly active in phosphine- and copper-free Sonogashira coupling reactions without added phase transfer catalysts.

Irodalomjegyzék

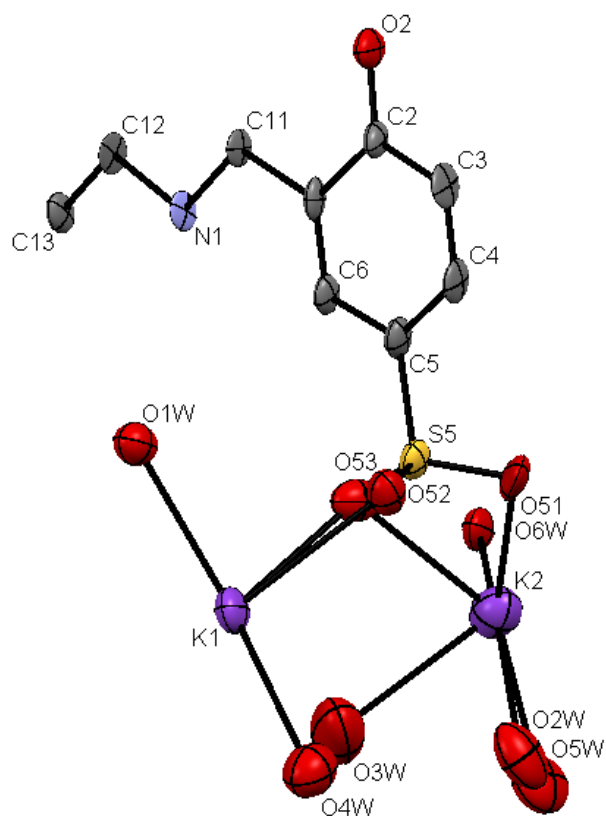
- [1] I. Correia, J. Costa Pessoa, L. F. Veiros, T. Jakusch, A. Dornyei, T. Kiss, M. M. C. A. Castro, C. F. G. C. Geraldes, F. Avecilla, *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 2301.
- [2] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara: *Tetrahedron Lett.*, **1975**, *16*, 4467.
- [3] C. Glaser, *Ber. Dtsch. Chem.*, **1869**, *2*, 422.
- [4] H. Schiff, *Ann. Suppl.*, **1864**, *3*, 343.
- [5] J. March, M.B. Smith, *Advanced Organic Chemistry Reactions Mechanisms and Structure*, 4th ed., J. Wiley, **1992**, 884.
- [6] P. Pfeiffer, E. Breith, E. Lübke, T. Tsumaki, *Liebigs Ann.*, **1933**, *503*, 84.
- [7] E. N. Jacobsen, Asymmetric Catalytic Epoxidation of Unfunctionalized Olefins in *Catalytic Asymmetric Synthesis*, I. Ojima, Ed.; VCH: New York, **1993**; Chapter 4.2.
- [8] A. K. Mukherjee, *Anal. Chim. Acta*, **1955**, *13*, 268.
- [9] W. Langenbeck, K. Oehler, *Chem. Ber.*, **1956**, *89*, 2455.
- [10] É. Delahaye, M. Diop, R. Welter, M. Boero, C. Massobrio, P. Rabu and G. Rogez, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 4450.
- [11] W. Zhang, J.L. Loebach, S.R. Wilson, E.N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 2801.
- [12] R. Irie, K. Noda, Y. Ito, N. Matsumoto, T. Katsuki, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, *39*, 1385.
- [13] E.N. Jacobsen, W. Zhang, A.R. Muci, J.R. Ecker, L. Deng, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 7063.
- [14] C.H. Senanayake, G.B. Smith, K.M. Ryan, L.E. Fredenburgh, J. Liu, F.E. Roberts, D.L. Hughes, R.D. Larsen, T.R. Verhoeven, P.J. Reider, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, *37*, 3271.
- [15] G. Henrici-Olivé, S. Olivé, *Angew. Chem.*, **1974**, *13*, 549.
- [16] S.R. Borhade, S.B. Waghmode, *Tetrahedron Lett.*, **2008**, *49*, 3423.
- [17] M. Bakherad, A. Keivanloo, B. Bahramian, M. Hashemi, *Tetrahedron Lett.*, **2009**, *50*, 1557.
- [18] L. Ding, Z. Chu, L. Chen, X. Lü, B. Yan, J. Song, D. Fan, F. Bao, *Inorg. Chem. Comm.*, **2011**, *14*, 573.
- [19] K. Voronova, M. Purgel, A. Udvardy, A. C. Bényei, Á. Kathó, F. Joó, *Organometallics*, **2013**, *32*, 4391–4401.
- [20] Y. He, C. Cai, *Catal. Commun.*, **2011**, *12*, 678.
- [21] Y. He, C. Cai, *J. Organomet. Chem.*, **2011**, 696, 2689.

- [22] M. Bakherad, A. H. Amin, A. Keivanloo, B. Bahramian, M. Raeissi, *Tetrahedron Lett.*, **2010**, *51*, 5653.
- [23] M. Navidi, N. Rezaei, B. Movassagh, *J. Organomet. Chem.*, **2013**, *743*, 63.
- [24] M. Navidi, B. Movassagh, S. Rayati, *Appl. Catal. A: General*, **2013**, *452*, 24.
- [25] H. Li, B. Xu, X. Liu, A. Sigen, C. He, H. Xia, Y. Mu, *J. Mater. Chem. A*, **2013**, *1*, 14108.
- [26] S. Kowalak, R. C. Weiss, K. J. Balkus, Jr., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1991**, 57.
- [27] S. Ernst, E. Fuchs, X. Yang, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2000**, *35-36*, 137.
- [28] J. Blum, A. Rosenfeld, N. Polak, O. Israelson, H. Schumann, D. Avnir, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **1996**, *107*, 217.
- [29] H. Sertchook, D. Avnir, J. Blum, F. Joó, Á. Kathó, H. Schumann, R. Weimann, S. Wernik, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **1996**, *108*, 153.
- [30] P. Wipf, T. H. Graham, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 15346.
- [31] F. W. Hartner, Y. Hsiao, K. K. Eng, N. R. Rivera, M. Palucki, L. Tan, N. Yasuda, D. L. Hughes, S. Weissman, D. Zewge, T. King, D. Tschaen, R. P. Volante, *J. Org. Chem.*, **2004**, *69*, 8723.
- [32] S. Ito, H. Inabe, N. Morita, K. Ohta, T. Kitamura, K. Imafuku, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 1669.
- [33] Y. Nishihara, J. Ando, T. Kato, A. Mori, *Macromolecules*, **2000**, *33*, 2779.
- [34] R. Chinchilla, C. Nájera, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 874.
- [35] L. Sikk, J. Tammiku-Taul, P. Burk, *Organometallics*, **2011**, *30*, 5656–5664.
- [36] SIR92 - A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo and A. Guagliardi, *J. Appl. Crystallogr.*, **1993**, *26*, 343.
- [37] SHELX97 [Includes SHELXS97, SHELXL97, CIFTAB and SHELXA] - Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2). G. M. Sheldrick, Institut für Anorganische Chemie der Universität, Tammanstrasse 4, D-3400 Göttingen, Germany, **1998**.
- [38] L.J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.*, **1999**, *32*, 837.
- [39] P. Liu, X.J. Feng, R. He, *Tetrahedron*, **2010**, *66*, 3, 631.
- [40] S. Bhattacharjee, T.J. Dines, J.A. Anderson, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 14124.
- [41] Y. Shi, Z. Mao, Q. Xue, C. Zhu, H. Hu, Y. Cheng, *Inorg. Chem. Comm.*, **2012**, *20*, 259.
- [42] A. Katho, A.C. Benyei, F. Joo, M. Sagi, *Adv. Synth. Catal.*, **2002**, *344*, 278.
- [43] Homolya L. TDK dolgozat, Debreceni Egyetem, 2013.

Melléklet

M1. táblázat: A (K₂(BuHSS)*6H₂O) kristálytani adatai

Kristálytani adatok	BuHSS
Összegképlet	C ₉ H ₂₀ K ₂ NO ₉ S
Molekulatömeg /g mol ⁻¹	396,52
Kristályrendszer	Monoklin
Térceport	<i>I</i> 2/a
a/b/c (Å)	10,120 (1) /21,934 (1) / 15,818(1)
α/° β/° γ/°	β = 105,43
V/Å ³	3384,6
Z	8
D _{calc} /Mg m ⁻³	1,56
μ(Mo-K _α)/mm ⁻¹	0,72
Kristály színe / morfológia	színtelen /prizma
Kristály mérete/ mm	0,35 × 0,3 × 0,15
T/K	293
R _{int} / %	2.1
Összes gyűjtött reflexió	3377
Független reflexiók	3377
I > 2σ(I)	2323
Független paraméterek	233
R[F ² > 2σ(F ²)] / %	0,074
wR(F ²) / %	0,248
GOF	0.99



3.1.2. ábra: A BuHSS aszimmetrikus egységének ORTEP diagramja

M2. táblázat: Főbb kötéstávolságok, Å

C1—C6	1,371	O52—S5	1,446
C1—C2	1,432	O53—S5	1,463
C1—C11	1,527	O51—K1	2,884
C2—O2	1,300	O51—K2	3,112
C2—C3	1,421	O53—K1	2,826
C3—C4	1,365	O53—K2	3,019
C4—C5	1,391	O5W—K2	2,936
C5—C6	1,416	O6W—K2	2,741
C5—S5	1,749	K1—K2	4,901
C11—N1	1,480	O52—K1	2,733
C12—N1	1,485	O1W—K1	2,778
C12—C13	1,509	O2W—K2	2,284
C13—C13	1,527	O4W—K1	2,830
O51—S5	1,461		

M3. táblázat: Főbb kötőszögek, °

C6—C1—C2	120,9	N1—C12—C13	110,8
C6—C1—C11	123,5	C12—C13—C13	112,3
C2—C1—C11	115,5	O52w—K1—K2	147,13
O2—C2—C3	121,5	O1W—K1—K2	119,75
O2—C2—C1	122,1	O53—K1—K2	33,91
C3—C2—C1	116,5	O4W—K1—K2	89,47
C4—C3—C2	122,2	O52—K1—K2	66,52
C3—C4—C5	120,7	O51iii—K1—K2	81,88
C4—C5—C6	118,8	O52iii—K1—K2	122,80
C4—C5—S5	119,2	S5—K1—K2	47,54
C6—C5—S5	122,0	S5iii—K1—K2	103,28
C1—C6—C5	120,8	K1ii—K1—K2	159,81
N1—C11—C1	113,7	K1viii—K1—K2	106,38