

Zárójelentés az OTKA IN 78040 pályázat keretében végzett munkáról és elért eredményekről

Ez a pályázat kiegészítő támogatást nyújtott 2 849 000 Ft értékben az NKTH-OTKA 68482 sz. támogatással folytatott kutatások nemzetközi együttműködésben megvalósított részéhez. A fő pályázat eredményeiről a zárójelentést a MAG Zrt-nek benyújtottuk; jelen záróbeszámolóban ennek főbb adatai mellett csak azokra a kutatásokra térünk ki, melyekhez az IN 78040 támogatást konkrétan felhasználtuk.

Az NKTH-OTKA 68482 (fő) pályázat keretében nagy számban állítottunk elő új vízoldható ligandumokat az 1,3,5-triaza-7-foszfaadamantán és az 1,3-dialkilimidazolilidén körben. Előállítottuk e ligandumok Pd(II), Rh(I), Ir(I), Ru(II) és Au(I) komplexeit. A ligandumokat és a komplexeket részletesen jellemeztük szilárd és oldatfázisban (elemanalízis, IR, NMR spektroszkópia, tömegspektrometria, röntgendiffrakció, stb). Nemzetközi együttműködésben vizsgáltuk vízoldható Ru(II)-komplexek hidrolitikus egyensúlyait. Az új fémkomplexeket sikeresen alkalmaztuk katalizátorként olefinek és oxo-vegyületek hidrogénezésében és hidroszililezésében, allilalkoholok redoxi izomerizációjában és alkinek vízaddíciójában, homogén oldatokban és kétfázisú rendszerekben, valamint szilárd hordozókon. Meghatároztuk a vizes oldatokban kialakuló, katalitikusan fontos Rh(I)- és Ru(II)-hidridek szerkezetét, ezek közt több molekuláris H₂-komplexet azonosítottunk. A reakciók mechanizmusára kinetikai mérésekkel és elméleti (DFT) számítások alapján tettünk javaslatot. A kutatásokból összesen 14 folyóirat közémény és 5 könyvfejezet született.

A fenti pályázathoz csatlakozó IN 78040 pályázati támogatás felhasználásával sor került egy PhD hallgató (Udvardy Antal) két hónapos (2010) és egy hónapos (2011) valamint két szenior kutató (Joó Ferenc és Kathó Ágnes) 1-1 hetes tanulmányújtjára (2010) és a magyar támavezető (Joó Ferenc) 1 hetes tanulmányújtjára (2011) Almeriába. Spanyol részről Prof. Antonio Romerosa látogatott Debrecenbe (1 hét) valamint Beatriz Gonzales del Castillo töltött két hónapot (2009) ill. Franco Calambra 3 hetet (2011) laboratóriumunkban. Ez a kutató és hallgatócsere megfelel a pályázati munkatervben foglaltaknak.

Az együttműködés keretében az Almeriai Egyetemen megvizsgáltuk az általunk már korábban előállított, oldat- és szilárd fázisban egyaránt jól jellemzett [RuCl₂(dms_o)₂(pta)₂] (pta = 1,3,5-triaza-7-foszfaadamantán) komplex fotokémiai aktivitását. Sikertelenül előállítanunk egy új, kétmagvú Ru(II) komplexet, mely [RuCl₂(dms_o)₄] és 3 ekvivalens pta vizes oldatában megvilágítás hatására képződik. A [Ru₂Cl₃(pta)₆] összetételű komplexet oldat fázisban multinukleáris NMR-spektroszkópia (¹H-, ³¹P-, ¹³C-NMR ill. 2D NMR) segítségével jellemeztük, és egykristályként történt elkülönítését követően molekulászerkezetét röntgenkristallográfiával is meghatároztuk. Kísérletet tettünk a fotokémiai átalakulás során képződő intermedierek azonosítására is. A komplex katalitikus tulajdonságait tekintve megállapítottuk, hogy a korábban ismert Ru(II)-pta vegyületeknél sokkal aktívabb katalizátora az alfa,béta-telítetlen karbonilvegyületek modelljeként szolgáló fahéjaldehid hidrogénezésének. Az új [Ru₂Cl₃(pta)₆] katalizátorral a fenilacetilén sztiorollá való hidrogénezése csak kis mértékben játszódik le, viszont a komplex katalizálja az acetilén kapcsolási reakcióit több érdekes vegyületet eredményezve. Előállítottuk még az első, olyan Ru(II)-dms_o vegyületet, ami töltéssel rendelkező foszfinligandumot tartalmaz. A feltehetően [RuCl₂(metil-pta)₂(dms_o)₂](CF₃SO₃)₂ összetételű komplex szintén fotoaktívnek bizonyult.

Kísérleteket végeztünk a nátrium formiát katalitikus bontására hidrogénné és szén-dioxiddá

(nátrium hidrogénkarbonáttá). Megállapítottuk, hogy a reakció megfelelő oldható Ru-komplex katalizátorokkal jó sebességgel lejár. A katalitikus bontás kinetikáját jelenleg még vizsgáljuk.

Izoláltuk a pta feleslegben megvilágítás hatására képződő $[\text{Ru}_2\text{Cl}_3(\text{pta})_6]\text{Cl}$ dimer komplexet. Ez a vegyület közvetlenül is képződik a $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ komplex pta jelenlétében végzett fotolízisekor. Multinukleáris NMR-spektroszkópia (^1H -, ^{31}P -, ^{13}C -NMR ill. 2D NMR) segítségével azonosítottuk a fotokémiai átalakulás során képződő intermediereket is. A $[\text{Ru}_2\text{Cl}_3(\text{pta})_6]\text{Cl}$ valamint az intermedierek közül a $[\text{RuCl}_3(\text{Hpta})_3]^{2+}$ komplex szerkezetét egykristály röntgendiffrakciós módszerrel is megállapítottuk. Elvégeztük a rokon szerkezetű $[\text{RuCl}_2(\text{N-benzil-pta})_2(\text{dmsO})_2]^{2+}$ komplex fotokémiai reakcióinak vizsgálatát is.

A $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ és pta ill. származékai nem fotokémiai ("sötét") szubsztitúciós reakcióiról egy közleményt közlésre benyújtottunk (Eur. J. Inorg. Chem.), a fotokémiai átalakulásokról egy másik közlemény összeállítása folyamatban van. Ezek a munkák részét képezik Udvardy Antal várhatóan 2012-ben elkészülő PhD értekezésének.

Befejeztük a $[\text{RuCl}(\text{Cp})(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$ és $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{Cp})(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3$ komplexek katalitikus aktivitásának vizsgálatát allil-alkoholok redox izomerizációjában. Az okten-1-ol izomerizációjának sebessége foszfát puffer alkalmazásakor éles maximumot mutat a pH függvényében. Megállapítottuk, hogy ennek oka a katalizátor és a $[\text{H}_2\text{PO}_4]^-$ közötti kölcsönhatás. Megállapítottuk, hogy ennek oka a katalizátor és a H_2PO_4^- közötti kölcsönhatás. Az erről megjelent közleményünk a J. Molecular Catalysis A:Chemical c. folyóirat „Editor's choice” minősítését érdemelte ki.

A $[\text{RuCl}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)(\text{HdmoPTA})](\text{OSO}_2\text{CF}_3)$ (Cp = ciklopentadienil, HdmoPTA = 3,7-H-3,7-dimethyl-1,3,7-triaza-5-phosphabicyclo[3.3.1]nonán) komplexet sikerrel alkalmaztuk allil-alkoholok redox izomerizációjának katalizátoraként. Ebben a rendszerben is észleltük a vizes fázis pH-jának erős hatását a reakció sebességére. Az erről szóló közlemény kéziratának véglegesítése jelenleg folyamatban van.