

Bruckner-termi előadás

Papp Gábor

■ MTA-DE Homogén Katalízis és Reakciómechanizmusok Kutatócsoport

■ DE TTK Kémiai Intézet, Fizikai Kémiai Tanszék

Szelektív hidrogénezés vízoldható átmeneti-fém-foszfín komplex katalizátorokkal

A homogén katalitikus folyamatok a szerves vegyületek szintézisében kiemelkedő jelentőséggel bírnak, mivel a katalizátor nélküli reakcióhoz képest gyorsabban játszódnak le és számos esetben lehetővé teszik egy-egy adott célvegyület szelektív előállítását (regio-, sztereoszelektív szintézisek). Ezen folyamatokhoz aktív és szelektív katalizátorokra van szükség. A vizes közeg alkalmazása nem túl gyakori, azonban számos előnnyel bír a klasszikus szerves oldószerekben végzett szintézisekkel szemben. Ezek közül az egyik legfontosabb, hogy környezetbarát, továbbá ha vizes közegben oldódó katalizátorokat alkalmazunk vizes-szerves kétfázisú reakciókban, akkor a reakció végeztével a katalizátor visszanyerhető, újra felhasználható és nem szennyezi a terméket (1. ábra).

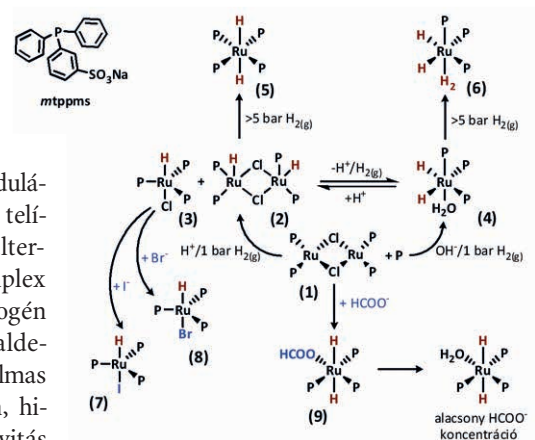
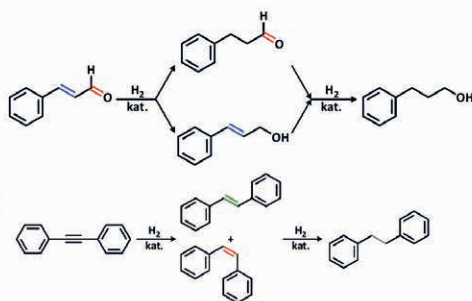
Az egyik legismertebb vizes közegű homogén katalitikus reakció a Rhône-Poulenc–Ruhrchemie ipari méretekben megvalósított eljárása, melyben Rh-szulfonált foszfinkomplex katalizált propén-hidroformilezést valósítanak meg (1 MT/év, műanyagipari alapanyag). A katalizátor vízben történő oldhatóságát szulfonált foszfinligandum teszi lehetővé.

A szerves szintézisek többségében a hidrogénezési reakciók megvalósítása heterogén katalitikusan történik, több esetben is felmerül a szelektív hidrogénezések igénye, amikor több telítetlen kötést tartalmazó kiindulási anyag esetében csak bizonyosakat telítünk (1. ábra) – ehhez nyújtanak alternatívát a Ru-, Rh-, Ir-, Pt-, Pd-komplex katalizátorokkal megvalósított homogén katalitikus redukciónak. Mind a fahéjaldehid, mind pedig a difenil-acetilén alkalmas modellvegyületek ezen reakciókban, hiszen előbbi esetében a regio szelektivitás (C=C vagy C=O redukciónak) tesztelhető, míg utóbbival a sztereoszelektivitás (*cis-transz* termék) mérhető le.

A homogén katalitikus hidrogénezések szelektivitása az átmenetifém-hidridekhez köthető, melyek a komplex és a hidrogénforrás (molekuláris hidrogén, formiátok stb.) reakciójában képződnek. Ezek megfelelő egymásba való alakításával a redukciónak szelektivitása változtatható, finomhangolható. Erre jó példát ad, hogy a $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}]_2$ -prekursor dimerből vizes közegben több különböző Ru-mtppps-hidrid [1] képződhet (2. ábra).



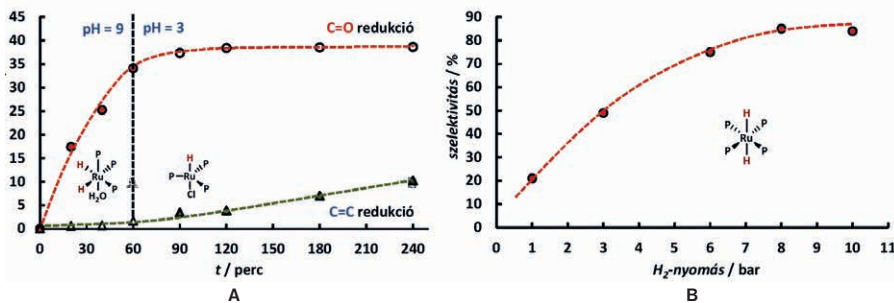
1. ábra. Vizes-szerves kétfázisú reakciók megvalósítása, fahéjaldehid és difenil-acetilén szelektív hidrogénezése



2. ábra. $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}]_2$ dimerből képződő hidridek

Atmoszférikus nyomású hidrogénnel reagálva a pH-tól függően mono- (2,3) és dihidridek (4) képződnek, melyek egymásba reverzibilisen alakíthatóak. Fahéjaldehidet alkalmazva hidrogénezési reakcióban a (3) monohidrid a C=C kötés redukciónak katalizálja, míg a magasabb pH-n képződő dihidrid a C=O kötéset telíti [2].

Szemléletesen a 3.A ábrán látható, hogy pH=9-nél indítva a reakciót az aldehid CO-csoport hidrogéneződik, az oldatot meg savanyítva pedig ez leáll és – ugyan kisebb sebességgel, de – elindul a C=C kötés redukciónak. Ez a szelektivitás-váltás megfigyelhető difenil-acetilén esetében is, savas oldatokban a *cis*-stilbén, míg lúgos oldatokban a *trans*-izomer keletkezése preferált [3]. További finomhangolási lehetőséget jelent különböző adalékok (sók) hozzáadása a rendszerhez, savas oldatokban atmoszférikus H₂-nyomás alatt képződik mind a jodido- (5), mind pedig a bromido-monohidrid (6) a megfelelő Na-sók hatására. A szelektivitás megváltozása nélkül a I-komplex aktivitása kb. 10-szerese a Cl-komplex



3. ábra. Ru-mtppms-hidridek katalitikus aktivitása

lexének, ami alkalmazhatóvá teszi speciális kromoszámazékok előállításában [4].

A hidrogénnyomás növelése újabb hidridek képződését hozza magával, savas oldatokban nagyobb H₂-nyomás alatt egy *transz*-dihidrid (7), míg lúgos oldatokban egy nem-klasszikus dihidrido-dihidrogén-komplex (8) képződése játszódik le. A 3.B ábra mutatja a *transz*-dihidrid aktivitását a C=O kötés hidrogénezésében [5], szemben az atmoszférikus nyomás alatt, savas pH-n szelektív C=C redukcióval.

Különböző, például hőérzékeny anyagoknál fontos szempont lehet az enyhe körülmények között végzett szelektív redukció. Hidrogénforrásként kiválóan alkalmazhatóak például a különböző formiátsók vizes közegben. A Ru-mtppms prekursor (1)

komplexből HCOONa-tal a *transz*-dihidrido-formiáto-komplex (9) képződik, mely szelektíven a C=O kettős kötést hidrogénezi [6]. A kiemelkedő aktivitáshoz és szelektiváshoz a homogén körülmények megteremtése is fontos, amit vizes-szerves reakciókban például alkoholok (2-propanol stb.) hozzáadásával érhetünk el (4. ábra). Így a két fázis alkalmazásának előnyeit elveszítjük, viszont igen enyhe körülmények között megvalósíthatóvá válik az aldehid CO-csoportok hidrogénezése (4. ábra – táblázat). Hasonló körülmények között az Rh-analóg komplexből képződő *cisz*-formiáto-dihidrid pedig a C=C kötés hidrogénezését valósítja meg [7] teljes szelektivitással.

Mindezen bemutatott példák jól szem-

léltetik, hogy a körülmények megfelelő megválasztásával homogén katalitikus hidrogénezésekben hogyan befolyásolhatjuk a szelektivitást a képződő hidridrészeszkéken keresztül. Ezek a hidridek nemcsak szelektív hidrogénezésekben mutatkoznak igen aktívnak, hanem például szerepet játszanak a HCOO⁻/HCO₃⁻ reverzibilis hidrogéntároló ciklusban is. Így a *transz*-formiáto-dihidrid [8] (9) (és más hasonló komplexek, pl. Ir-NHC-foszfin [9]) mind a formiát-dehidrogénezést, mind a bikarbonát-hidrogénezést katalizálja, ezzel alternatív lehetőséget nyújt a H₂ (általában: energia) biztonságos tárolására.

IRODALOM

[1] G. Papp, H. Horváth, G. Laurency, I. Szatmári, Á. Kathó, F. Joó, Dalton Trans. (2013) 42, 521.
 [2] F. Joó, J. Kovács, A. Cs. Bényei, Á. Kathó, Angew. Chem. Int. Ed. (1998) 37, 969.
 [3] H. H. Horváth, F. Joó, React. Kinet. Catal. Lett. (2005) 85, 355.
 [4] Kónya-Ábrahám Anita (Patonay Tamás†, Kiss Attila), PhD-értekezés, 2016.
 [5] G. Papp, J. Elek, L. Nádasi, G. Laurency, F. Joó, Adv. Synth. Catal. (2003) 345, 172.
 [6] I. Szatmári, G. Papp, F. Joó, Á. Kathó, Cat. Tod. (2015) 247, 14.
 [7] Á. Kathó, I. Szatmári, G. Papp, F. Joó, Chimia (2015) 69, 339.
 [8] G. Papp, J. Csorba, G. Laurency, F. Joó, Angew. Chem. Int. Ed. (2011) 50, 10433.
 [9] H. Horváth, G. Papp, R. Szabolcsi, Á. Kathó, F. Joó, ChemSusChem (2015) 8, 3036.



<chem>c1ccc(cc1)C=O</chem>	65,4	<chem>Fc1ccc(cc1)C=O</chem>	24,1	<chem>CC(C)C=O</chem>	80,8
<chem>c1ccc(cc1)CC=O</chem>	79,2	<chem>Fc1ccc(cc1)CC=O</chem>	47,8	<chem>CC(C)C=O</chem>	64,8
<chem>c1ccc(cc1)C=O</chem>	81,9	<chem>Fc1ccc(cc1)C=O</chem>	40,0	<chem>CC(C)C=O</chem>	60,8
<chem>Brc1ccc(cc1)C=O</chem>	99,9	<chem>Cc1ccc(cc1)C=O</chem>	18,9	<chem>C1CCCCC1C=O</chem>	60,8

4. ábra. Aldehidek szelektív transzfer hidrogénezése egyfázisú rendszerekben Ru-katalizátorral (1 óra alatt elért konverzióértékek)

Ipari-felsőoktatási együttműködések csúcshintézménye jön létre a BME-n

Zöld utat kapott és kiemelt támogatást nyert a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem és ipari partnereinek konzorciuma az NKFI Hivatal FIEK pályázatán. A mintegy 3 959 244 693 Ft pályázati támogatást a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alap „Felsőoktatási és Ipari Együttműködési Központ – Kutatási infrastruktúra fejlesztése” (FIEK_16) felhívása keretében hirdették meg. A konzorciumot a Műegyetem vezeti, tagjai a Siemens termelő, szolgáltató és kereskedelmi Zrt., a Richter Gedeon Vegyészeti Gyár Nyrt., a Nokia Solutions and Networks Kft. és az MVM Magyar Villamos Művek Zrt. (a közösen benyújtott pályamű címe: „Integrált, intelligens

technológiák – szinergiaprogram: Fókuszban az energetika és a gyógyszeripar. Innovatív technológiák és szolgáltatóközpont (laboratóriumhálózat) létrehozása az IKT, energetika és gyógyszergyártás terén”).

