Platina-alkil-komplexek elemi reakcióinak vizsgálata és alkalmazása hidroformilezési reakciókban

Ph.D. értekezés

Jánosi László

Témavezető: Dr. Kollár László

Pécsi Tudományegyetem
Természettudományi Kar
Kémia Doktori Iskola

Pécs

2009

Tartalom

Rövidítések jegyzéke 3
Bevezetés 4

1. Irodalmi összefoglaló 6

1.1. Hidroformilezés 6

1.1.1. Hidroformilezés kobalt-katalizátor jelenlétében 6

1.1.2. Hidroformilezés ródium-katalizátor jelenlétében 7

1.1.3. Hidroformilezés platina-katalizátorok jelenlétében 11

1.1.3.1. A Pt(II)-foszfin-$SnCl_2$ katalizátorrendszer 11

1.1.3.2 Az $SnCl_3^-$ elektronikus hatása 13

1.2. A homogénkatalitikus hidroformilezési reakciókra vonatkozó legfontosabb mechanizmus elképzelések 15

1.2.1. Kobalt-komplexek által katalizált hidroformilezés mechanizmusa 15

1.2.2. Ródium-komplexek által katalizált hidroformilezés mechanizmusa 17

1.2.3. Platina-komplexek által katalizált hidroformilezés mechanizmusa 20

1.3. Beékelődési reakciók 24

1.3.1. A CO beékelődési reakciója Pt-C kötésbe 24

1.3.2. Karbének beékelődési reakciói 30

2. Kísérleti eredmények 34

2.1 A kísérleti munka célja 34

2.2. Platina-aril és platina-alkil komplexek 34

2.2.1. Platina-aril és platina-alkil komplexek szintézis. 34

2.2.2. Ligandumcsere reakciók: platina-jodo-komplexek előállítása 37

2.2.3. Platina-alkil és platina-aril komplexek NMR vizsgálata 39

2.2.4. Platina-alkil- és platina-aril-komplexek röntgen krisztallográfiás vizsgálata 42

2.3. Beékelődési reakciók platinakomplexekkel 49

2.3.1. Karbén beékelődési reakciójának vizsgálata 49

2.3.2. A karbén beékelődési reakciók termékeinek NMR vizsgálata 55

2.3.3. Szén-monoxid beékelődési reakciójának vizsgálata. 56

2.3.4. A szén-monoxid beékelődési reakciók termékeinek NMR vizsgálata. 58

2.4. Platina-aril és platina-alkil-komplexek mint katalizátor prekurzorok 60

2.4.1. Platina-aril és platina-alkil-komplexek reakciói triaril boránok és bór-trifluorid jelenlétében 60

2.4.2. Bórvegyületek platina-BDPP-komplexekkel alkotott származékainak ^{31}P-NMR vizsgálata 65

2.4.3. Enantioszelektív hidroformilezés platina-difoszfin-dimetil/diaril-komplexek és triaril boránok jelenlétében 67

3. Metodikai rész 72

3.1. A kísérleti munka során felhasznált anyagok előállítása, minősége. 72

3.2. Analitikai módszerek 74

3.3. A kísérletek kivitelezése 75

Összefoglalás 77

Irodalomjegyzék 79

Köszönetnyilvánítás 85

Rövidítésjegyzék

acac	acetil-acetát
APPE	1-(difenilfoszfino)-2-(difenilarzino)-etán
BDPP	(2*S*,4*S*)-2,4-bisz(difenilfoszfino)-pentán
BINAP	*R*-(+)-2,2'-bisz(difenilfoszfino)-1,1'-binaftil
Bn	benzil-csoport
BPPM	(-)-(2*S*,4*S*)-N-(*terc*-butoxikarbonil)-4-(difenilfoszfino)-2-[(difenilfoszfino)metil]-pirrolidin
CHIRAPHOS	(2*S*,3*S*)-(-)-2,3-bisz(difenilfoszfino)-bután
COD	1,5-ciklooktadién
cp	ciklopentadienil-ion
DIOP	2,3-*O*-izopropilidén-2,3-dihidroxi-1,4-bisz(difenilfoszfino)-bután
DPPB	1,4-bisz(difenilfoszfino)-bután
DPPE	1,2-bisz(difenilfoszfino)-etán
DPPF	1,1'-bisz(difenilfoszfino)-ferrocén
DPPP	1,3-bisz(difenilfoszfino)-propán
n-Bu	normál-butil-csoport
(PPN)Cl	bisz-(trifenilfoszforanilidén)-ammónium-klorid
PROPHOS	*R*-(+)-1,2-bisz(difenilfoszfino)-propán
p-Tol	para-tolil-csoport
TPPTS	trisz(3-szulfofenil)-foszfin, nátrium só
2-Tioph	2-tiofenil-csoport
XANTPHOS	9,9-dimetil-4,6-bisz(difenilfoszfino)-xantén

Bevezetés

Már több mint hatvan éve ismeretesek olyan homogénkatalitikus eljárások, melyekben átmenetifém-komplexek katalitikus hatására telítetlen vegyületekből szén-monoxid és hidrogén jelenlétében aldehidek képződnek, azaz formaldehid szén-szén kettőskötésre történő formális addíciója játszódik le. Ezek a hidroformilezési reakciók nagy ipari jelentőséggel bírnak, termékeiket főképpen a műanyagiparban használják fel. A propén hidroformilezésével előállítható n-butanal aldol-kondenzációjával, majd azt követő hidrogénezéssel ugyanis C_8-as alkoholokhoz (a céltermék a 2-etil-hexanol, 'izooktilalkohol') jutunk, amely a ftálsavészter típusú műanyaglágyítók alapanyaga.

Ezekben a reakciókban kezdetben kobalt-karbonil-komplexeket (dikobalt-oktakarbonilt és annak foszfin-szubsztituált származékait) használtak katalizátorként, majd áttértek a ródium-komplexek alkalmazására az enyhébb reakciókörülmények és a kitűnő regioszelektivitás miatt. Ez utóbbi azt jelenti, hogy a fenti gyakorlati jelentőségű propén hidroformilezési reakcióban csaknem tiszta állapotban a lineáris regioizomer, a n-butanal képződik.

A hetvenes évek végétől egyre nagyobb figyelem irányult a platina-tercier foszfin-ón(II)-klorid rendszerek katalitikus tulajdonságainak vizsgálatára. Bár ezen komplexek katalitikus aktivitása elmaradt a ródium-tartalmú katalizátorokétól, aszimmetrikus hidroformilezési reakciókban történő alkalmazásukkal – főleg sztirol szubsztrátum esetén – kitűnő optikai hozamok érhetők el.

Ezen módszer alkalmazása ipari reakciókban még elég távolinak tűnik, ugyanis a platina-katalizálta reakcióval kapcsolatban néhány nehezen kiküszöbölhető probléma is felmerült. A regioszelektivitás sok esetben nem kielégítő és az optikai tisztaság is csak ritkán éri el a 80 %-ot. Gyakran a reakció lejátszódása közben a keletkezett királis aldehid racemizációja is megfigyelhető.

Az optikailag aktív vegyületek szintézisének újabb módszerei nemcsak e származékok tudományos érdekessége, hanem egyre nagyobb gyakorlati jelentősége miatt is előtérbe kerülnek. Gondoljunk csak az orvostudomány, illetve a gyógyszertudomány területére. Az élő rendszerekben ugyanis a vegyületek abszolút konfigurációja összefügg biológiai aktivitásukkal. Egy racém vegyületnél az 1/1 arányban jelenlévő két enantiomer közül általában csak az egyik fejti ki a kívánt hatást, míg a másik hatástalan, sőt rosszabb esetben káros lehet. Az ipar és a kereskedelem számára tehát nagyon fontos az optikailag tiszta ('enantiomerikusan tiszta') vegyületek szintézise. Ahhoz, hogy az aszimmetrikus

szintézist irányítani tudjuk, jól kell ismernünk a katalizátorként szereplő vegyületeink szerkezetét, valamint a hidroformilezési reakció elemi lépéseit.

A homogénkatalitikus eljárások ilyen kulcsfontosságú elemi lépései a fém-szén kötésbe történő beékelődési (’inzerciós’) reakciók. Ezen reakciók egyik típusa, amikor úgynevezett kismolekulák (alkének, izonitrilek, szén-monoxid) lépnek a fém-szén kötésbe, viszonylag részletesen kutatott. Tudjuk, hogy a szén-monoxid fém –alkil/aril kötésbe történő inzerciója során létrejövő fém-acil-komplex kulcsfontosságú szerepet játszik a hidroformilezési reakciókban. Így például a platina-acil-komplexek királis difoszfinokkal alkotott vegyületei fontos intermedierei enantioszelektív hidroformilezési reakcióknak.

Az inzerciós reakciók egy másik típusát az a csoport képezi, amikora fém-szén kötésbe karbén típusú vegyület ékelődik be. Ilyen például az etil-diazoacetátból ’*in situ*’ képződő $:CR^1R^2$ típusú karbén inzerciója platina-metil és platina-halogén kötésbe, melynek eredményeként új sztereogén centrum alakul ki az alkil láncban. Amennyiben a reakció során kiralis ligandumot alkalmaznak, diasztereoszelektív inzerció játszódik le.

Viszonylag keveset tudunk arról, hogy a királis ligandum hogyan befolyásolja a sztereogén centrum kialakulását a képződő termék molekulában. Feltételezhető, hogy a platina-kelát konformáció hatással van az inzertáló alkén sztereokémiájára. Azonban arról, hogy a különböző difoszfin ligandumok esetében milyen platina-kelát konformációk létezhetnek, és hogy ezek milyen irányba mozdítják a sztereogén centrumok kialakulását, még kevés információ áll rendelkezésünkre.

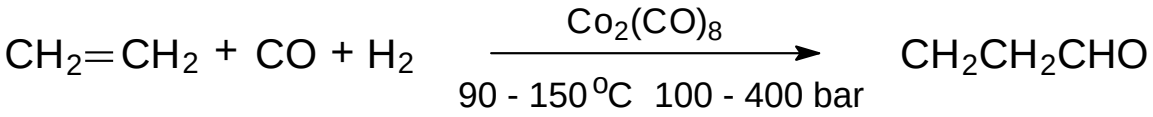
A beékelődési reakciók fent vázolt jelentőségének megfelelően, doktori munkámban ezen a területen végeztem kutatásokat. Magától értetődően e vizsgálatok mellett a kiindulási és termék átmenetifém-komplexek szerkezeti jellemzését, reaktivitásának vizsgálatát is elvégeztem.

1. Irodalmi összefoglaló

1.1 Hidroformilezés

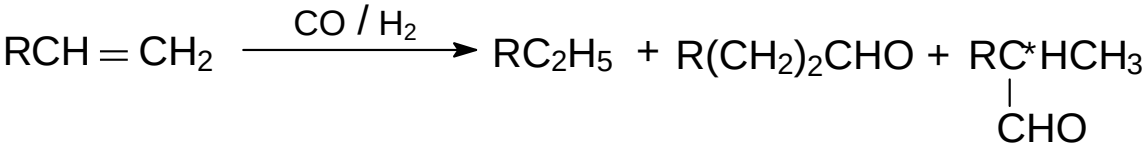
1.1.1. Hidroformilezés kobalt-katalizátor jelenlétében

A homogénkatalitikus hidroformilezési reakciók az alkének tipikus reakciói, melynek során aldehidek előállítása válik lehetségessé. A folyamatot Otto Roelen fedezte fel 1938-ban. Kísérletében etént reagáltatott szintézis gázzal (CO, H_2) kobalt katalizátor mellett, és termékként propanalt kapott [1] (1. ábra).



1. ábra: *Etén hidroformilezése dikobalt-oktakarbonil jelenlétében*

Hidroformilezési reakció alatt tehát a hidrogénből és szén-monoxidból levezethető formaldehid telítetlen vegyületre történő formális addícióját értjük. Amennyiben a folyamatban az eténnél hosszabb szénláncú olefineket alkalmazunk, a reakciónak többféle regioizomer terméke is lehet, úgy mint lineáris, illetve elágazó aldehidek, melyek között gyakran optikailag aktív vegyületeket találunk. A reakcióban melléktermékként képződhet még az olefin telített származéka is, a mellékreakcióként lejátszódó hidrogénezés során (2. ábra)**.**



2. ábra: *Alkének hidroformilezése során keletkező termékek*

További kutatások során kiderült, hogy a katalizátor szerepét nemcsak a kobalt, hanem más átmenetifémek is betölthetik, mint pl: a ródium, irídium, platina, palládium stb. Napjainkig azonban csak a ródium és a kobalt alapú katalizátorrendszerek ipari alkalmazására került sor (1. táblázat)**.** Ennek egyik oka, hogy ezen fémek katalitikus aktivitása, kivált a ródiumé, messze meghaladja az összes többi vizsgált átmenetifémét (3. ábra).

Rh >>Co>>Ir, Ru>Os>Pt>Pd>Fe>Ni

3. ábra: *Átmeneti fémek katalitikus aktivitásának sorrendje [2].*

1. táblázat: *Ródium és kobalt alapú katalizátorrendszerek ipari alkalmazása [3-8]*

Cég	Prekurzor és aktív katalizátor forma	Módosító ligandum	T (^oC) p (bar)	Regio-szelektivitás: lineáris/elágazó ('n/iso')
BASF, Ruhrchemie	$Co_2(CO)_8$,	Nincs	150-180 ^oC	2-4
	$HCo(CO)_4$		200-300 bar	
Shell	$Co_2(CO)_8$,	Foszfinok	160-200 ^oC	7
	$HCo(CO)_3L$		50-150 bar	
Ruhrchemie	$Rh_4(CO)_{12}$,	Nincs	100-140 ^oC	~1
	$HRh(CO)_4$		200-300 bar	
Umion Carbide, Davy	$(acac)Rh(CO)_2$,	PPh_3	60-120 ^oC	~11,5
Powergass, Johnson-	$(acac)Rh(CO)PPh_3$,		10-50 bar	
Matthey, LPO	$HRh(CO)(PPh_3)_3$			
Ruhrchemie, Rhone	$[RhCl(1,3\text{-cod})]_2$	TPPTS	110-130^oC	
Poulenc	$HRh[CO)(TPPTS)_3$		40-60 bar	

Mind gazdasági, mind katalitikus szempontokat figyelembe véve megállapítható, hogy az ipari alkalmazásokban a ródium egyre jobban kiszorítja a kobaltot, jóllehet ez utóbbi olcsóbb, ám a reakció során alkalmazott körülmények (magas hőmérséklet és nyomás) csökkentik használatának gazdaságosságát. Hátránya még, hogy a katalitikus ciklus elején képződő, katalitikusan aktív termék $HCo(CO)_4$ bomlékony és erősen illékony is [1]. A katalizátor stabilitását növelő foszfin ligandumok ugyanakkor csökkentik a kobalt katalitikus aktivitását [9].

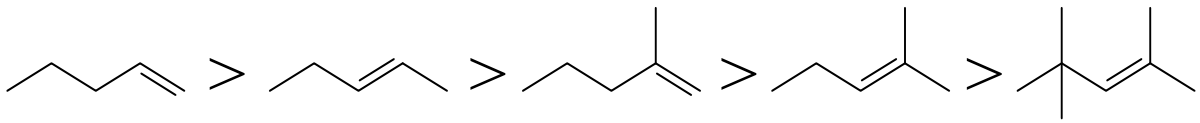
A kobalttal végzett legújabb kutatásokban különböző limonénból származtatott tercier foszfinok, illetve egyszerűbb foszfitok hatását vizsgálták a katalitikus ciklusra, vizsgálva a kialakuló kobalt-komplexek összetételét nagynyomású IR, illetve NMR segítségével [10-11]. Kísérletek folytak még mindemellett kobalt alapú hidroformilezési reakciók vizsgálatára szuperkritikus szén-dioxidban mint oldószerben, ahol a nyomás és hőmérsékletváltoztatás hatását vizsgálták a katalizátor szelektivitására vonatkozóan [12].

1.1.2. Hidroformilezés ródium-katalizátorok jelenlétében

A ródium és módosított ródium alapú katalizátorrendszerek a ma alkalmazott hidroformilezési eljárásokban szinte egyeduralkodók az átmenetifémek között. Ez részben a ródium kimagasló aktivitásának, illetve szelektivitásának köszönhető, másrészt pedig annak, hogy a prekurzor módosításával nyert aktív formák aktivitása és szelektivitása meghaladja a nem módosított katalizátorrendszerekét [1]. Az előnyök között kell még felsorolnunk azt is, hogy a módosításra felhasznált ligandumok között szerepelnek olyanok is, amelyek rendkívül környezetkímélő (’zöld’) technológiák kidolgozását teszik lehetővé [13].

A gyakorlati alkalmazás szempontjából a katalizátor fontos tulajdonsága — az aktivitás és a szelektivitás mellett — a katalizátor stabilitása. Az egy-, illetve kétfogú foszfin-ligandumokkal módosított katalizátorrendszerek aktivitás-csökkenésében valószínűleg nagy szerepe van a foszfor donoratomot tartalmazó ligandum degradációjának, melynek során a ligandum kilép a koordinációs szférából és oxidáció révén kikerül a rendszerből [14-16]. Emellett a dezaktivációt csökkent aktivitású komplexek létrejöttével is magyarázzák. Ilyen komplex például a ródium-karbonil foszfido hidas kétmagvú komplexe [15-18]. Mindezek mellett ma még nincs általánosan elfogadott magyarázat a foszfin-ligandumokkal módosított ródium-tartalmú katalizátorrendszerek degradációs mechanizmusára, ezen a területen még további kiterjedt vizsgálatokra van szükség [13].

A módosított homogén katalizátor aktivitása nemcsak a központi fémiontól, illetve a módosító ligandumtól függ, hanem erősen meghatározza azt a telítetlen szubsztrátum szerkezete is. Gyakorlati szempontból nézve az elágazás nélküli (lineáris), a szén-szén kettőskötést véghelyzetben tartalmazó (terminális) alkének reaktívabbak, mint az elágazó és internális olefinek (4. ábra).



4. ábra: *Olefinek aktivitási sora hidroformilezési reakciókban [3, 19-21]*

A hidroformilezés kutatásában a legkomolyabb előrelépések az újabb típusú módosító ligandumok szintézisének terén történtek. Módosításra ma leggyakrabban egy-, illetve kétfogú foszfor-tartalmú ligandumokat alkalmaznak. Változtatva a ligandum donor-akceptor,

illetve szerkezeti tulajdonságait, befolyásolni tudják annak hatását a katalizátorrendszer aktivitására, illetve szelektivitására [22-27].

Újabban egyre több figyelem fordul a foszforligandumok fluorozott származékai, így pl. a $P[OCH_2CH_2(CF_2)_nCF_3]_3$, illetve $P[CH_2CH_2(CF_2)_nCF_3]_3$ felé. A 'fluorozott' ligandumokat egy új típusú fluoros többfázisú rendszerben alkalmazva nemcsak a katalizátorrendszer stabilitása nő meg, hanem rendkívül könnyűvé válik a nagy móltömegű aldehidek elválasztása is a katalizátorrendszertől [28,29]. Alacsony hőmérsékleten ugyanis a fluorozott oldószerek elválnak a nem fluorozott, bár apoláris (szerves) oldószerektől, s így a termék a szerves, míg a katalizátor a fluoros fázisban fog jobban oldódni.

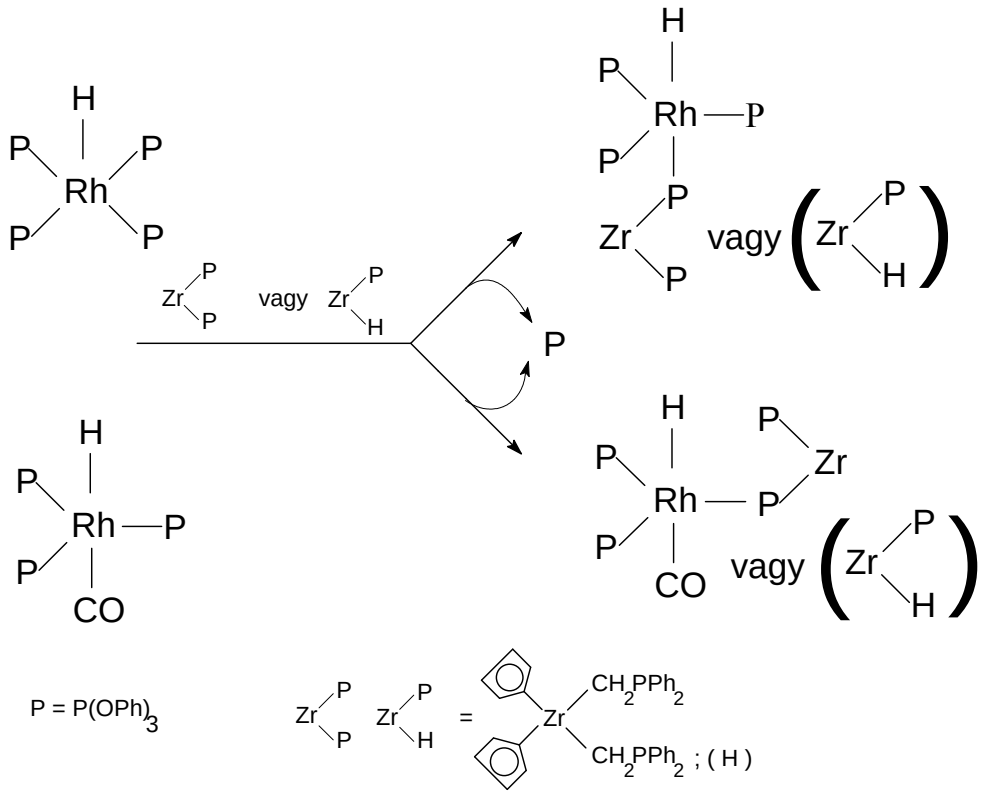
Szintén nagyon magas aktivitás és szelektivitás értékeket értek el újabban amfoter difoszfin ligandumok alkalmazásával, hidroformilezési reakciókban [30,31]. Az így módosított komplexeket 1-oktén szubsztrátum esetében vizsgálták, majd a terméktől savas, illetve bázisos extrakció során könnyen elválasztották. Nagy előnye ennek a rendszernek a ródium hatékony visszanyerése.

A szelektivitás növekedését figyelték meg legújabban heterociklusos aromásokból származtatott difoszfin ligandumok alkalmazása esetében, mint amilyen a XANTPHOS [32]. A ligandum hatását az eddig alkalmazott ligandumoktól eltérő kisebb flexibilitással (merevséggel), valamint a P-Rh-P szög ('harapásszög', 'bite angle') jelentős növekedésével magyarázzák.

Pirrolilfoszfinok mint módosító ligandumok alkalmazása a donor-akceptor tulajdonságok változtatásának rendkívül széles skáláját teszik lehetővé. A $P(NC_4H_4)_3$, $PPh(NC_4H_4)_2$, $PPh_2(NC_4H_4)$ egyfogú ligandumokat összehasonlítva a PPh_3 és $P(OPh)_3$ ligandumokkal 1-hexén hidroformilezésében, fény derült arra, hogy a ligandum elektronikus tulajdonságai (donor-akceptor szerep) sokkal nagyobb befolyással vannak a ligandum szelektivitást meghatározó tulajdonságára, mint a sztérikus tulajdonságok [33,34].

Meglehetősen szűk irodalom foglalkozik a többféle fémet tartalmazó ('kétfémes' katalizátorok) kölcsönhatásával a hidroformilezésre szolgáló katalitikus rendszerekben, holott néhány esetben a második fém pozitív hatása (szinergizmus) volt megfigyelhető a ródiumos katalizátorrendszerre [35]. Példaként említhető a Zr(IV)-komplexek alkalmazása ródium(I) katalizátorok mellett, ahol a cirkónium-komplexek $cp_2Zr(CH_2PPh_2)_2$ vagy $cp_2ZrH(CH_2PPh_2)$, az alkalmazott ródium katalizátor-prekurzorok pedig a $HRhP_4$, $HRh(CO)P_3$ (P = PPh_3, $P(OPh)_3$) vagy $Rh(acac)(CO)_2$ összetételűek voltak. ^1H illetve ^{31}P NMR vizsgálatok során bizonyítást nyert, hogy a katalízis során a $HRh\{P(OPh)_3\}_3(cp_2Zr(CH_2PPh_2)_2)$, $HRh\{P(OPh)_3\}_3(cp_2Zr(H)CH_2PPh_2)$, $HRh\{P(OPh)_3\}_2(CO)(cp_2Zr(CH_2PPh_2)_2)$ és

$HRh\{P(OPh)_3\}_2(CO)(cp_2Zr(H)CH_2PPh_2)$ összetételű katalitikusan aktív intermedierek képződnek (5.ábra).



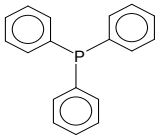
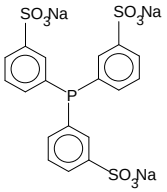
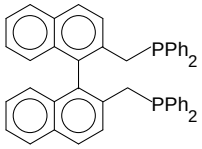
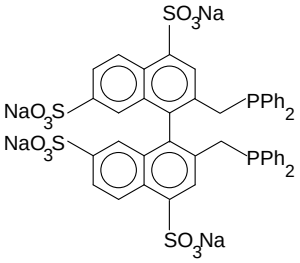
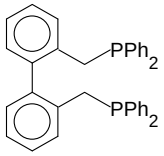
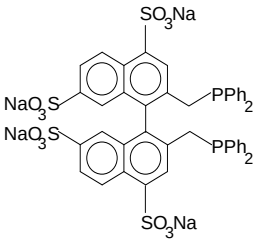
5. ábra:'*Kétfémes' Rh(I)-Zr(IV)-komplexek képződése*

A cirkónium mellett újabban derült fény a $Fe(CO)_5$ ródiumos katalizátorrendszerekre kifejtett váratlan pozitív hatására is, ami a ródium katalitikus aktivitásának megnövelésében mutatkozott meg [13].

Jelentős és további kutatásokat ösztönző eredményeket értek el újabban a vízoldékony foszforligandumok alkalmazása során. Mindamellett, hogy az ezen ligandumok által módosított katalizátorrendszerek könnyen elválaszthatók a szerves terméktől, fontos kiemelni a kétfázisú rendszereknél tapasztalt magas szelektivitás és hozam értékeket is.

Megfigyelhető az is, hogy a hidrofób ligandumból szulfonálással kapott hidrofil ligandumok esetében szinte kivétel nélkül növekszik a regioszelektivitás értéke, azaz a normál és izo termékek aránya (2. táblázat). A vízoldékony katalizátorokat nagy sikerrel alkalmazzák már hosszú ideje a Ruhrchemie/Rhone Poulenc eljárás során ipari méretekben is.

***2. táblázat**: Kétfogú foszfin-ligandumok hatása a szelektivitásra, összehasonlítva PPh_3 és TPPTS 1-hexén hidroformilezésével [5, 37-42]*

Hidrofób foszfin-ligandum	Regioszelektivitás: n/iso		Hidrofil foszfin-ligandum
 PPh_3 [36,37]	2,5-12,5	15,7	 TPPTS [5,38]
 NAPHOS [39]	19	49-99	 BINAS [40,41]
 BISBI [41]	24	32,3	 BISBIS [40]

1.1.3. Hidroformilezés platina-katalizátorok jelenlétében

1.1.3.1 A Pt(II)-foszfin-$SnCl_2$ katalizátorrendszer

Már a hatvanas évek eleje óta ismert, hogy platina-komplexek képesek molekuláris hidrogén aktiválására [42], szabad olefin megkötésére a koordinációs szférában [43-46], valamint szén-monoxid jelenlétében karbonil-, majd acil-komplex képzésére [46-49]. Önmagukban a platina(II)-komplexek katalitikus aktivitása csekély [50], azonban ez az aktivitás növelhető úgynevezett promotorok alkalmazásával. Schwager és Knifton amerikai kutatók különböző platina-komplexeket vizsgáltak másodfajú fém halogenidekkel együtt, több szempont alapján [51]. Megállapították, hogy a különböző fém-halogenidek közül ($GeCl_2$, $SnCl_4$, $PbCl_2$, $SiCl_4$, $SbCl_3$) az ón(II)-klorid mint kokatalizátor a leghatékonyabb. Az

így létrehozott $PtCl_2(PPh_3)_2$ + $SnCl_2$ rendszerrel, 1-oktén szubsztrátum esetében, az összes többi adalékhoz képest sokkal magasabb konverziót értek el. Más ón-halogenidek, mint például az ón(II)-jodid, illetve ón(II)-bromid csökkentették az aktivitást, és ugyanúgy alkalmatlannak bizonyultak a pszeudohalogén CN^--ionnal alkotott ón(II) vegyületek is kokatalizátornak, holott az $SnCl_3^-$ -hoz hasonlóan ez is jó π-akceptor ligandum.

A kokatalizátorok mellett a szerzők változtatták a donor ligandumok típusát is. A vizsgált aminok, arzinek és sztibinek jelenlétében is elfogadható hozammal nyertek oktil-aldehidet, azonban ezen ligandumok még így is messze elmaradtak a foszfinoknál, különösen a PPh_3, a $P(p\text{-}Tol)_3$, és $P(n\text{-}Bu)_3$ esetében tapasztalt aktivitástól. A regioszelektivitás és a foszfin mérete, illtve bázicitása között nem találtak összefüggést.

Mint az előző két átmenetifém esetében, a katalizátor hatékonysága itt is erősen függ a szubsztrátum szerkezetétől. A legkönnyebben hidroformilezhetőnek itt is a lineáris terminális alkének bizonyultak, míg az elágazó, internális vagy cikloolefinek már erélyesebb reakciókörülményeket igényelnek.

Internális alkének hidroformilezését vizsgálta egy olasz kutatócsoport, $PtCl_2(COD)/SnCl_2/L_2$ rendszert alkalmazva katalizátorként [52,53]. A rendszerben több, mint 40 különböző méretű és bázicitású ligandumot vizsgáltak, s ezek közül a triaril-foszfitok tűntek a legalkalmasabbnak, mint például a $P(OPh)_3$. Ez a ligandum azonban a katalitikus körülmények között instabil, savkatalizált hidrolízise könnyen végbemegy. A problémát piridin, és iminium-kloridok hozzáadásával küszöbölték ki, így (PPN)Cl hozzáadásával egy aktív stabil rendszert alakítottak ki, amely alkalmas volt *Z*-2-butén és 1-butén átalakítására 1-pentanallá nagy szelektivitással [54].

Meg kell említeni, hogy Pt-Sn rendszerek alkalmazásán kívül találunk példát ón(II)-klorid nélküli katalizátorok vizsgálatára is hidroformilezési reakciókban. Ilyen például a $[Pt(C_2H_4)((+)\text{-DIOP})]/[PtCl_2((+)\text{-DIOP})]$ katalizátorrendszer, melyet Paganelli és munkatársai fejlesztettek ki. A katalizátor sztirol szubsztrátum esetében közepes aktivitást mutatott, viszonylag jó kemoszelektivitás mellett 27% optikai hozamot értek el vele [55]. Metánszulfonsav hozzáadásával növelni lehetett a katalizátor aktivitását, azonban ekkor a 2-fenil-propanal racemizálódása miatt a termék optikai tisztasága 'elveszett', mérhető enantioszelektivitást nem észleltek [56].

Az enantioszelektivitás növelésére a leginkább elterjedt a különböző királis, egy illetve kétfogú ligandumok alkalmazása. Stille és munkatársai $PtCl_2(BPPM)$ + $SnCl_2$ rendszerrel trietil-ortoformát jelenlétében hidroformileztek sztirolt nagy optikai hozammal (95-97%) [57]. Az optikai hozam tehát nem csupán a ligandum szerkezetétől függ, hanem

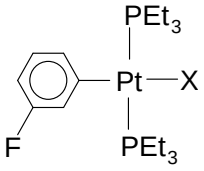
nagyban befolyásolható adalékanyagokkal is. $PtCl_2$(BDPP)+SnX_2 rendszerek vizsgálata során derült fény arra, hogy az enantioszelektivitásra hatással lehet a hőmérséklet és a nyomásviszonyok változtatása is. A BDPP-t mint királis ligandumot tartalmazó katalizátorok ezen szokatlan viselkedését még nem sikerült teljesen tisztázni. A reakcióhőmérséklet optikai hozammal való erős összefüggése valószínűleg részben a hattagú kelátgyűrű konformációinak változása okozza [58]. Megállapítható volt ugyanakkor, hogy a kinetikus hatás rendkívül jelentős. Ez azt jelenti, hogy az enantioszelektivitás hőmérséklettel történő változásának fő oka a legstabilisabb platina-BDPP kelát-konformer és a *re*, illetve *si* enantiooldalról koordinált prokirális sztirol diasztereomer komplexek különböző reaktivitása [59].

1.1.3.2 Az $SnCl_3^-$ elektronikus hatása

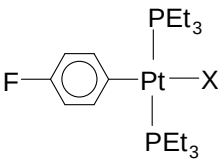
A platina(II)-komplexek néhány kivételtől eltekintve promotor nélkül igen csekély aktivitást mutatnak. Ugyanakkor a PtX_2P_2+ MX_2 (P elektrondonor, X halogén, M általában Sn) [51] rendszerekkel sok esetben figyelhető meg jelentős aktivitás olefinek hidroformilezése, hidrogénezése, illetve karbonilezése során.

Különböző ligandumok, köztük az $SnCl_3^-$ π-akceptor tulajdonságait vizsgálta Parshall, *meta*- és *para*-fluorfenil-platina-komplexek esetében, ^{19}F NMR spektroszkópia segítségével [60,61]. A ^{19}F NMR spektrumban tapasztalható kémiai eltolódás és a fluorfenil ligandummal *transz* helyzetben lévő X ligandum sajátságai között ugyanis összefüggés mutatható ki.

***3. táblázat**: Különféle ligandumok π-akceptor paraméterei.*



1



2

X ligandum	**1**	**2**	π-akceptor paraméter
	$\Delta\delta_m$	$\Delta\delta_p$	$(\Delta\delta_p - \Delta\delta_m)_{CH_3} - (\Delta\delta_p - \Delta\delta_m)_X$
CH_3	3,93	11,7	0
C_6H_5	3,46	10,9	0,3
Cl^-	2,11	10,1	-0,2
CN^-	2,27	9,32	0,7
$SnCl_3^-$	-0,23	6,96	0,6

A meta-szubsztituált (**1)** ligandum esetében mért $\Delta\delta_m$ értékek az X ligandumok induktív hatását jellemzik. A para-szubsztituált (**2**) ligandum sorozatánál kapott $\Delta\delta_p$ értékek, a platina 5d orbitáljának a fluorfenil-csoport és az X ligandum π elektronrendszerével történő lehetséges kölcsönhatásra utal. A π-akceptor tulajdonságot a $(\Delta\delta_p - \Delta\delta_m)_{CH_3}-(\Delta\delta_p - \Delta\delta_m)_X$ paraméterrel jellemzi, melyben az X ligandum π-akceptor tulajdonságát hasonlítja össze a π-orbitálokkal nem rendelkező metil ligandumével (3. táblázat).

Az $SnCl_3^-$ ligandumnál megfigyelt negatív $\Delta\delta_m$ érték a ligandum gyenge σ-donor, míg a 0,6-os π-akceptor paraméter erős π-akceptor tulajdonságra utal.

Az erős π-akceptor tulajdonságnak köszönhető az $SnCl_3^-$ ligandum *transz*-aktiváló hatása is. Ezt bizonyítják a $PtHX(PEt_3)_2$ típusú komplexek esetében mért IR illetve ^{1}H NMR adatok is [42,62,63] (4. táblázat). Minél jobban nő az X ligandum *transz* hatása, annál jobban tolódik a platina-hidrid sáv az IR spektrumban a kisebb hullámszámok felé, míg az NMR hidrid jele pedig az egyre nagyobb (’downfield’) kémiai eltolódás értékek felé.

***4. táblázat**: Különféle ligandumokkal képezett $PtHX(PEt_3)_2$ típusú komplexek IR és ^{1}H NMR adatai*

X ligandum	^{1}H NMR, δ (Pt-H)[ppm]	IR, ν (Pt-H)[cm^{-1}]
Cl^-	-16,9	2183
Br^-	-15,6	2178
I^-	-12,7	2156
NCS^-	-13,2	2112
$SnCl_3^-$	-9,2	2105
CN^-	-7,8	2041

Összegezve tehát, az $SnCl_3^-$ gyenge σ-donor (gyengébb, mint a CN^-) és erős π-akceptor (körülbelül mint a CN^-). Ebből ered a ligandum nagy *transz* hatása, azaz hogy a *transz* helyzetben lévő ligandumot labilizálja. Ezen kívül a központi platinán csökkenti az elektronsűrűséget, ami nukleofil ágensek (pl. olefin vagy hidridion) támadását teszik lehetővé [64].

1.2. A homogénkatalitikus hidroformilezési reakciókra vonatkozó legfontosabb mechanizmus-elképzelések

1.2.1. Kobalt-komplexek által katalizált hidroformilezés mechanizmusa

A kobalt által katalizált hidroformilezési reakcióra Heck és Breslow állítottak fel először reakció-mechanizmust [65], s ez a mechanizmus ma is általánosan elfogadott, igaz, bizonyos részletei máig sem tisztázottak.

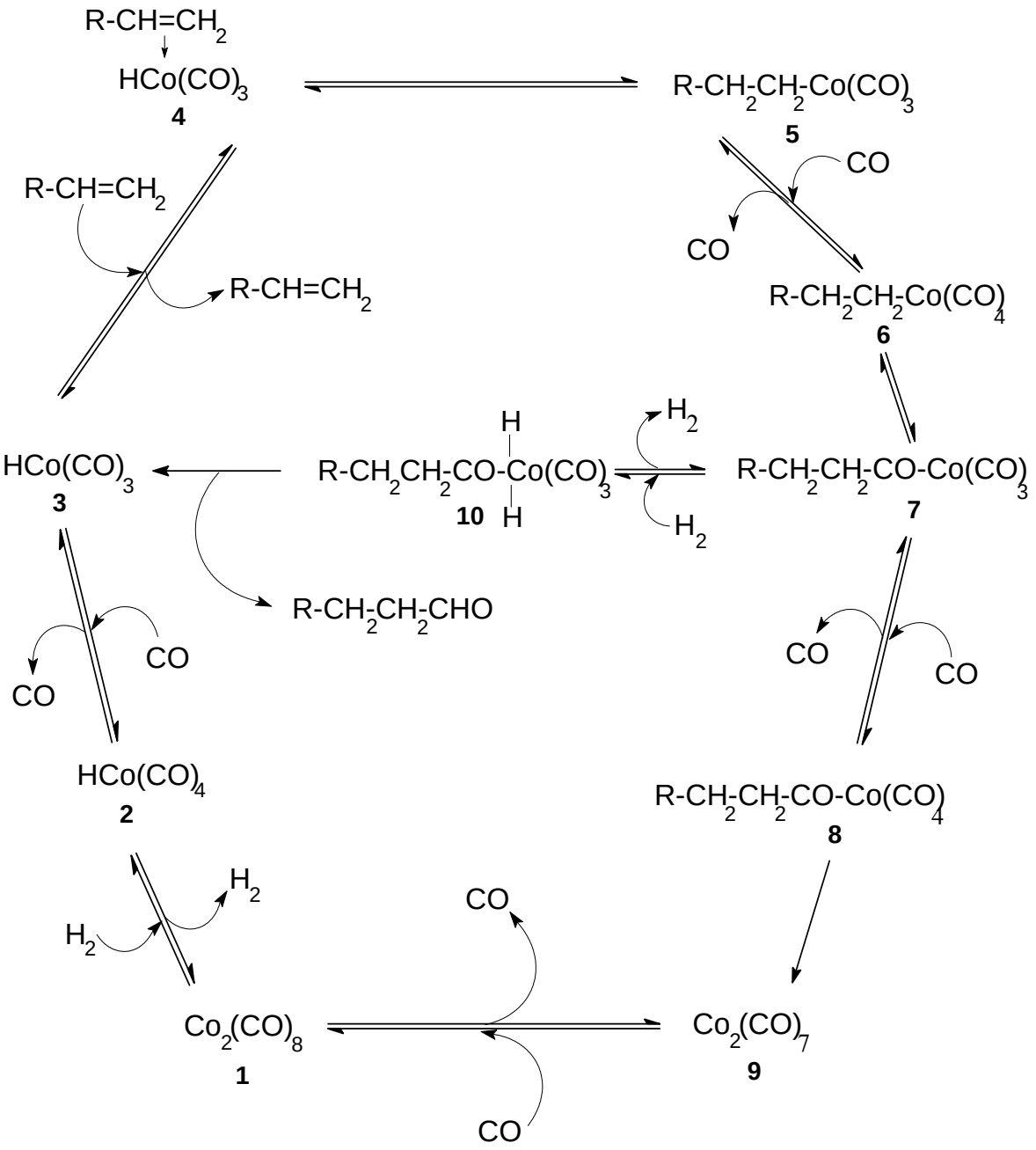
Mint minden hidroformilezési reakció, úgy ez is három alapvető részlépésből áll:

1. a fém-hidrid-komplex reakciója az olefinnel, melyben kialakul az alkil-fém-komplex (olefin beékelődés)
2. az alkil ligandum vándorlása egy, a koordinációs szférában található karbonil ligandumhoz, illetve szén-monoxid inzerció az alkil-fém kötésbe, fém-acil-komplexet eredményezve (alkil-ligandum vándorlással járó beékelődés; 'migratory insertion')
3. a fém-acil-komplex hidrogenolízise, melynek során aldehid és a regenerált fém-hidrid-komplex képződik ('termékképző' lépés)

A $Co_2(CO)_8$ mint kiindulási komplex esetében, ezen lépések kiegészülnek a $Co_2(CO)_8$ és a hidrogén reakciójával, melyben a katalitikusan aktív $HCo(CO)_4$ képződik.

Egy sor gondosan megtervezett kísérletben, melyek során a hidroformilezési reakció iparban alkalmazott hőmérséklet és nyomás paraméterei mellett végeztek el kinetikai, illetve IR spektroszkópiai vizsgálatokat, sikerült a Heck-Breslow féle mechanizmus érvényességét igazolni 'valódi' feltételek mellett is. Igaz, kisebb módosítások is történtek a sztöchiometrikus reakciók során megfigyeltekhez képest [66, 20]. Így például IR mérések során kiderült, hogy a kezdő lépésben a $Co_2(CO)_8$ (**1**) átalakulása $HCo(CO)_4$ (**2**) komplexszé gyakorlatilag teljesnek mondható [67]. Ugyanakkor a modellreakciók során megfigyelt alkil- és acil-karbonil-komplexek képződése közül ipari méretekben csak az acil-karbonil-komplex képződése volt megfigyelhető [68-70].

A Heck-Breslow féle mechanizmus az acil-Co-komplex (**8**) molekuláris hidrogén, illetve $HCo(CO)_4$ (**2**) által történő reduktív hasítását feltételezi. Ugyanakkor sokkal valószínűbb, hogy a reakcióban a koordinatíven telítetlen (16-elektronos) acil-$Co(CO)_3$ (**7**) reagál hidrogénnel a **10**-es köztitermék képződése mellett, melyből aztán reduktív elimináció során képződik az aldehid és a $HCo(CO)_3$ (**3**) komplex (6. ábra) [20,71]. Az eddig elvégzett tanulmányokban mindkét reakcióút alátámasztására születtek bizonyítékok.



6. ábra: Heck-Breslow féle mechanizmus

A reakciómechanizmus vizsgálatának alapvető kérdése az is, hogy a lineáris, illetve elágazó termék képződése mely lépésben dől el, azaz mely lépés felelős a regioszelektivitásért. A sztöchiometrikus és katalitikus körülmények között egyaránt elvégzett kísérletekből kiderült, hogy a regioszelektivitás szempontjából döntő lépés az acil-Co-komplex kialakulása (**6→8)** [66, 72-75].

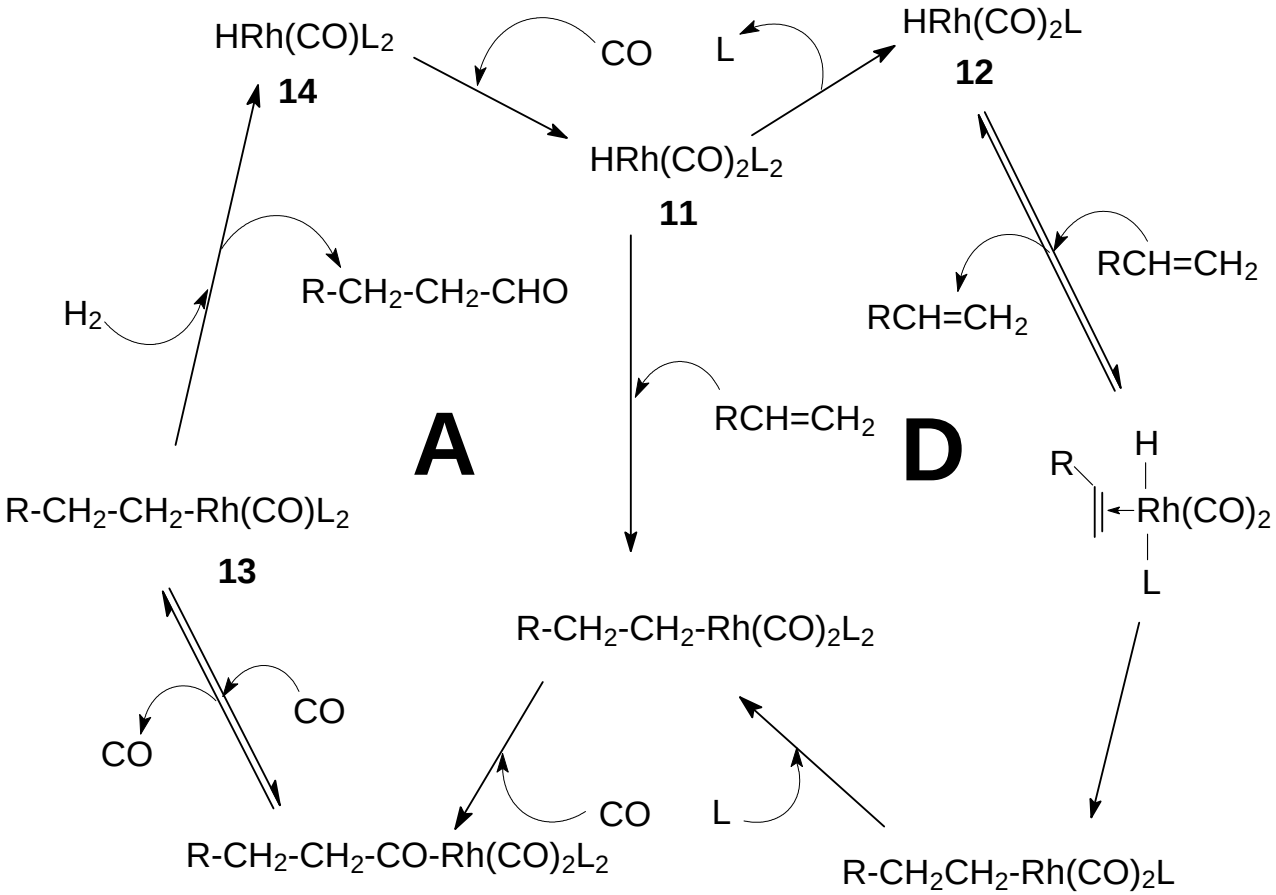
Több, különböző típusú ligandummal módosított kobalt katalizátor vizsgálata alapján dolgozták ki az úgynevezett Shell mechanizmust [9, 66, 76, 77], amely a ligandum által módosított rendszerek működésére ad általános leírást. A Shell folyamatban módosító ligandumként tributil-foszfint használnak, a képződő katalitikus aktivitással bíró komplex pedig a $HCo(CO)_3(PBu_3)$, amely lényegesen stabilisabb a $HCo(CO)_4$ komplexnél. A folyamat során képződő termékek esetében a regioszelektivitás sokkal magasabb (88% lineáris, 12% elágazó aldehid 1-propén szubsztrátum esetében), azonban magasabb a melléktermékek és hidrogénezett termékek képződésének aránya is.

1.2.2. Ródium-komplexek által katalizált hidroformilezés mechanizmusa.

A ródium-katalizált hidroformilezési reakciók és a kobalt által katalizált folyamatok alapjai között több hasonlóság fedezhető fel [20, 66]. Amennyiben nem módosított ródium-karbonilt alkalmaznak katalizátorként, mint pl. $Rh_4(CO)_{12}$ és $Rh_6(CO)_{16}$, úgy $Rh_4(CO)_{12}$, $Rh_6(CO)_{16,}$ valamint $HRh(CO)_n$ (n = 3, illetve 4) egyensúlyi elegye alakul ki. Az elegy komponensei közül az aktív katalizátor szerepét a $HRh(CO)_3$ tölti be[20,21,66].

A módosítás nélküli ródium-karbonil katalizátor regioszelektivitása — bár nagy aktivitású — rendkívül alacsony és a termékek közt nagy arányban találhatók hidrogénezett és izomerizált olefinek is [66].

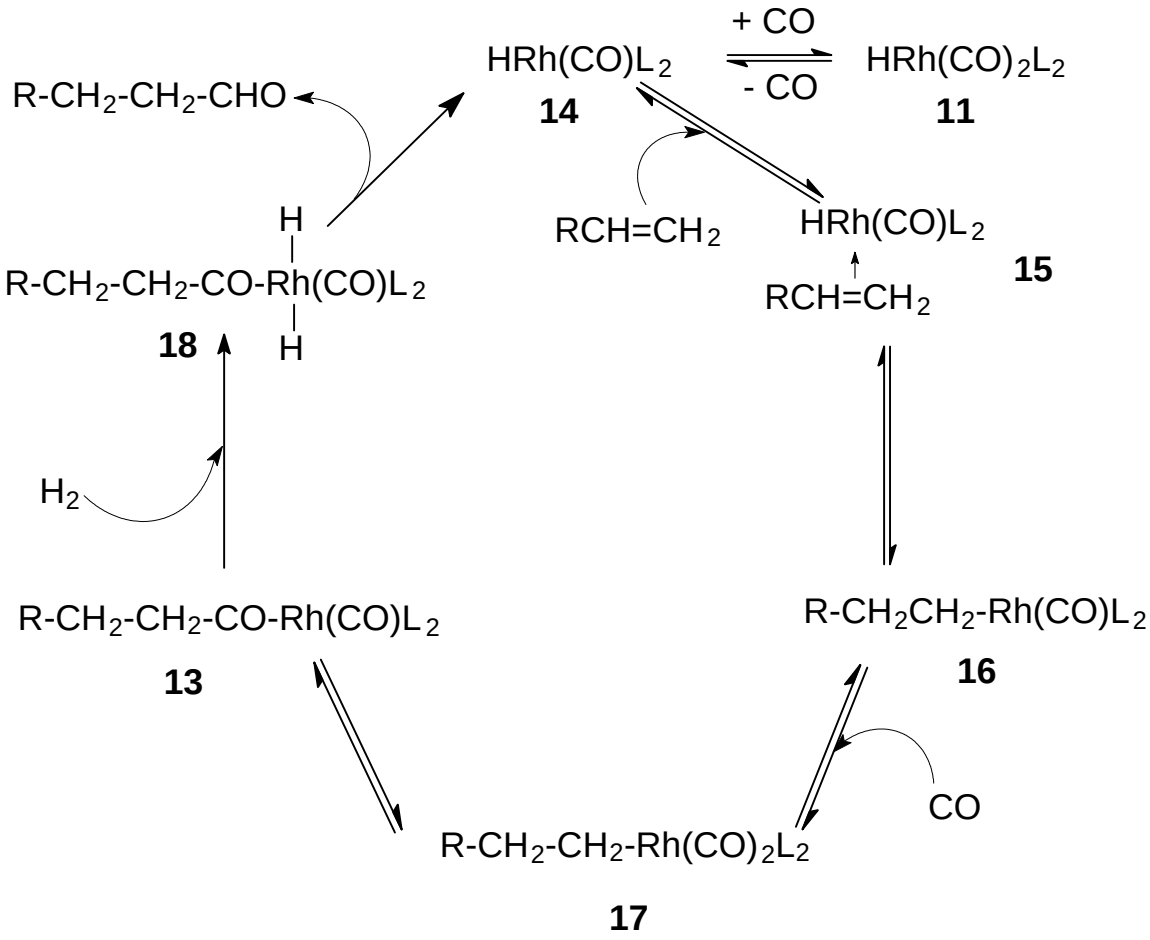
A ligandum által módosított ródium katalizátorok közül a $HRh(CO)_2(PPh_3)_2$ komplex az, amellyel a legtöbb tanulmány készült [20,66]. A komplexet mint hidroformilezésre alkalmas katalizátort 1968-ban alkalmazták először [36,37]. A vizsgálatok során, melyek IR, ^1H- és ^{31}P-NMR spektoszkópiai módszereken alapultak, megállapítást nyert, hogy a $HRh(CO)_2(PPh_3)_2$ egy kulcsfontosságú aktív katalizátor forma, amely 25^oC-on képes reagálni etilénnel [37]. A reakciómechanizmusra kétféle megoldás is valószínűsíthető volt aszerint, hogy a reakció milyen katalizátor-koncentráció mellett játszódott le. Egy ún. asszociatív és egy disszociatív utat különböztettek meg (7. ábra). $6x10^{-3}$ mol/dm^3-es katalizátor-koncentráció felett az asszociatív út volt inkább meghatározó, míg ennél kisebb koncentráció esetén inkább a disszociatív út figyelhető meg, melynél egy trifenil-foszfin ligandum-vesztés során egy katalitikusan még aktívabb $HRh(CO)_2(PPh_3)$ (**12**) komplex képződött [37].



7. ábra: *Asszociatív (**A**) és disszociatív (**D**) mechanizmus ródium-katalizált hidroformilezés esetén. (Az egyszerűség kedvéért az ábrán csak a lineáris aldehid képződése van feltüntetve.)*

Normál-butanal propénből való ipari előállítása során a gyakorlatban nagy mennyiségű PPh_3 fölösleg alkalmazása volt szükséges, ami természetesen az asszociatív út irányának kedvez. Az asszociatív út esetében, az eredeti feltételezés szerint az olefin a $HRh(CO)_2(PPh_3)_2$ (**11**) komplexhez koordinálódik. Ezáltal egy hatos koordinációjú, 20 elektronos π-olefin-Rh-komplex képződne [20, 78]. Ez, az általánosan elfogadott 18 elektronos szabályt figyelembe véve, rendkívül kedvezőtlen állapot. Ezért a mechanizmus-elképzelést a következők szerint módosították (8.*ábra*) [71]: a katalitikusan aktív formából (**11**) egy koordinatíve telítetlen (16 elektronos) komplex képződik, és ebből áll elő a π-olefin-Rh-komplex (**15**) (18 elektronos). A **15**-ös komplexből alakul ki aztán az alkil-ródium-komplex (**16**) (16 elektronos), amely a szén-monoxid koordinálódása után telítődik, s alakul **17** komplexszé. A **17** komplexben történik meg a szén-monoxid vándorlása és beékelődése ('migratory insertion') a szén-fém kötésbe, kialakítva ezáltal a telítetlen acil-ródium-komplexet (**13**). Ezután következik a molekuláris hidrogén oxidatív addíciója, melynek során

kialakul az acil-ródium-dihidrid-komplex (**18**) (18 elektronos), majd ennek reduktív eliminációja során jutunk el az aldehid termékhez, illetve a kiindulási **14**-es komplexhez.



8. ábra: *Módosított asszociatív mechanizmus.*

Ezen mechanizmusban csak a lineáris termék keletkezését írtuk le, az elágazó termék képződéséhez — az alkén 'fordított' beékelődése révén — egy elágazó alkil csoportot tartalmazó ródium-komplex ($R(CH_3)CH\text{-}Rh(CO)(PPh_3)_2$) kialakulása szükséges.

Az a tény, hogy a trifenil-foszfin fölöslegben való alkalmazása csökkenti a kitermelést, ellenben növeli lineáris/elágazó termék arányát, valamint elnyomja a hidrogénezési és átrendeződési reakciókat, arra enged következtetni, hogy a regioszelektivitást meghatározó lépés, az alkil-ródium-komplex kialakulása a π-olefin-komplexből [71].

A kobalt katalizátorok működéséhez hasonlóan a ródium-acil-komplex reduktív hasítása itt sem csak az általánosan elfogadott molekuláris hidrogén által lehetséges, hanem több bizonyíték is van arra, miszerint bizonyos reakció feltételek mellett H-donorként más hidrido-komplexek is szerepelhetnek, mint például a $HRh(CO)_2(PPh_3)_2$ komplex [79-81.]

Különböző kinetikai vizsgálatokban tanulmányozták a hidrogén, és a szén-monoxid nyomásának hatását a reakció hozamára, melyekből kiderült, hogy foszfinok [66, 71] valamint difoszfitok [82] esetében a hidrogén oxidatív addíciója a leglassúbb lépés az egész folyamatban, tehát ez határozza meg a kitermelést. További mechanisztikus vizsgálatok ugyanakkor rávilágítottak arra is, hogy a kitermelést meghatározó lépés függhet az alkalmazott ligandum természetétől is, és bizonyos esetekben az alkén beékelődése a H-Rh kötésbe válik meghatározóvá, mint ahogyan azt a ródium-BINAPHOS katalizátor rendszerek esetében megfigyelték [83]. Ugyanezen vizsgálatok során derült fény arra is, hogy az alkén, Rh-H kötésbe való inzerciója lineáris alkil-ródium-komplex képződése esetén irreverzibilis, míg elágazó alkil-ródium-komplex képződés esetén inkább reverzibilis folyamatként viselkedik. Ezen egyensúlyi reakciókat természetesen jelentős mértékben befolyásolják a reakciókörülmények és az alkén tulajdonságai is [83].

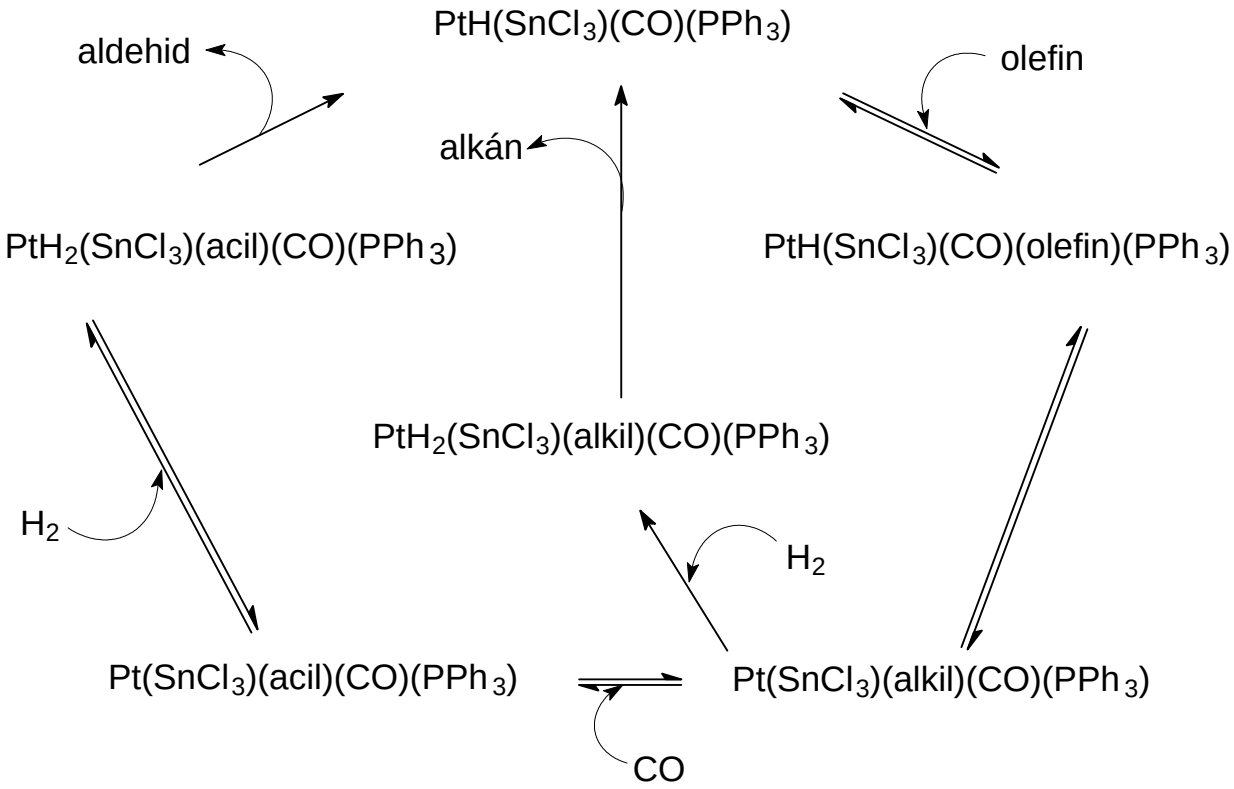
1.2.3. Platina-komplexek által katalizált hidroformilezés mechanizmusa.

A fenti két átmenetifémmel szemben a platina által katalizált hidroformilezési reakciókról sokkal kevesebb információ áll rendelkezésünkre. Általában elfogadott [51, 84], hogy a reakció itt is a fentiekben már megismert alaplépésekből áll:

1. olefin kötődése az aktív komplexhez,
2. alkil-komplex képződése,
3. acil-komplex képződése,
4. molekuláris hidrogén oxidatív addíciója,
5. az acil-komplex redukciója aldehiddé.

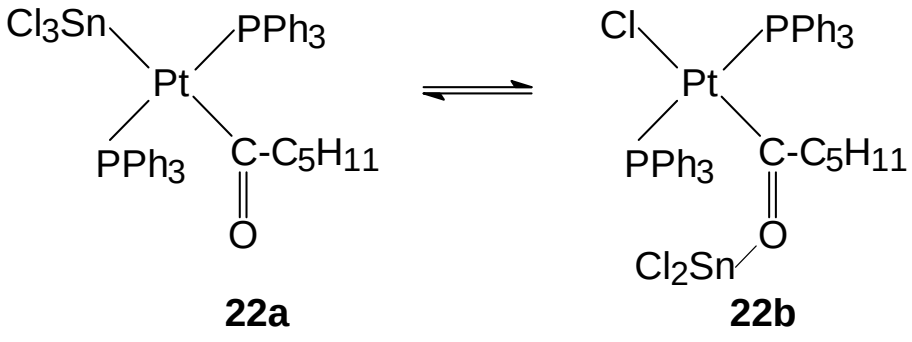
Schwager és Knifton szerint a katalitikusan aktív $PtH(X)(CO)(PR_3)$ komplex és az olefin reakciójából képződő $Pt(X)(alkil)(CO)(PR_3)$ köztitermék alapvetően kétféleképpen reagálhat tovább [51]. Egyrészt CO inzerció után acil-komplexet, majd ebből aldehidet képezve, másrészt dihidrogén aktiválásával hidrogénezett termék képződhet. Hsu aktív komplexként $PtH(SnCl_3)(CO)(PPh_3)_2$, illetve $PtH(SnCl_3)(PPh_3)_2$ intermediereket tételez fel, melyek közül az első a hidroformilezési, a második a hidrogénezési folyamatokban vesz részt [84] (9. ábra).

Gomez és munkatársai a Pt-Sn rendszer jelenlétében lejátszódó hidroformilezés három alapvető lépését, az olefin beékelődést, a CO beékelődést és a hidrogenolízist vizsgálták diklórmetán oldószerben [85].



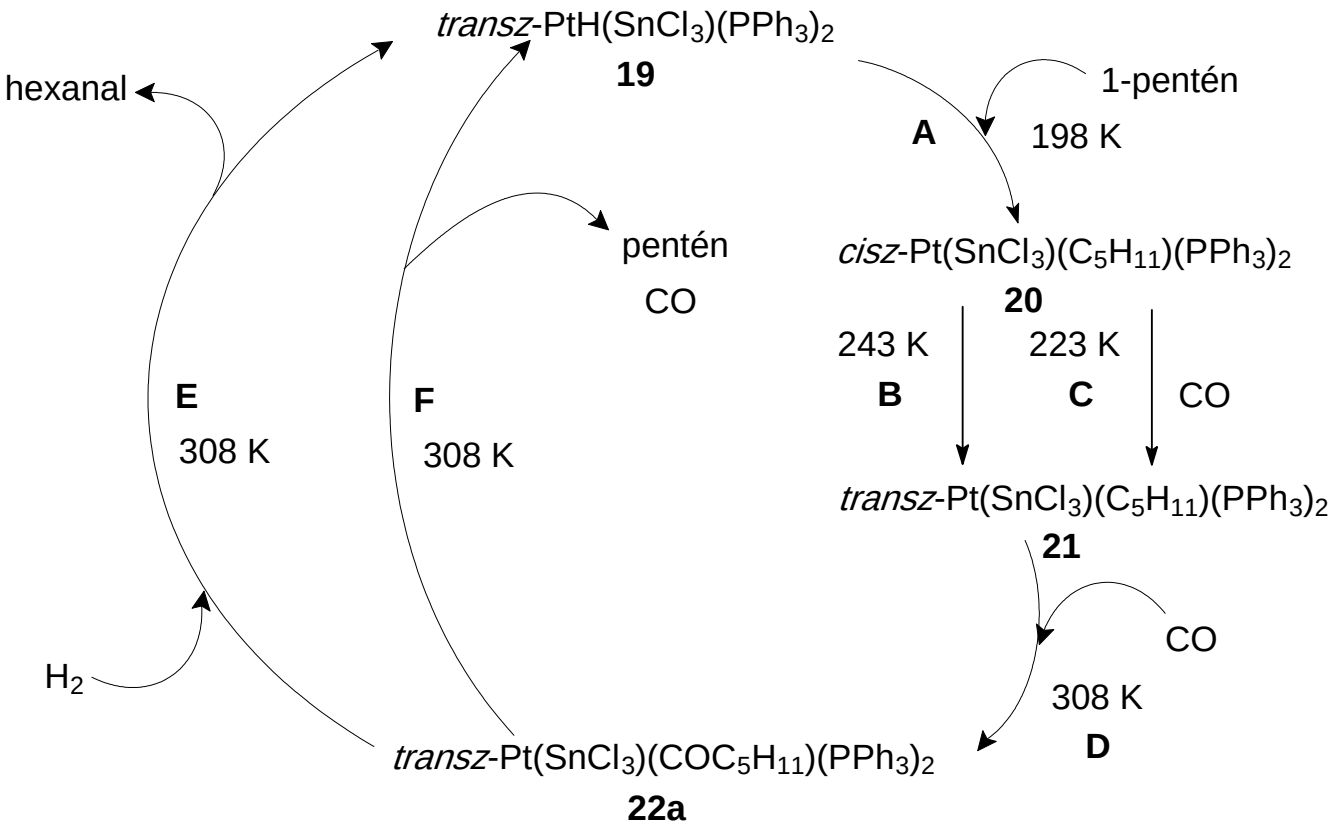
9. *ábra:* *A hidroformilezés és hidrogénezés reakciómechanizmusa Schwager és Knifton szerint.*

Szubsztrátumként 1-pentént használtak, és a három részreakciót 198-308 K közötti hőmérséklettartományban vizsgálták (11. ábra). A ciklus kiindulási aktív komplexe a *transz*-[$PtH(SnCl_3)(PPh_3)_2$] (**19**), amely 1-penténnel 198 K-en reagálva regioszelektíven *cisz* geometriájú n-pentil-komplexet (**20)** ad (**A** lépés). A *cisz* geometriájú komplex kétféleképpen is izomerizálódhat *transz* származékká (**21**): egyrészt 243 K-en (**B** lépés), másrészt 223 K-en CO jelenlétében. A további lépések szobahőmérsékleten (308 K) játszódnak le. Megtörténik a CO inzerciója, melynek során kialakul az acil-komplex (**22a**) (**D** lépés), majd a molekuláris hidrogén oxidatív addíciója után, reduktív eliminációval n-hexanalt, és a kiindulási komplexet kapjuk vissza (**E** lépés).



22a **22b**

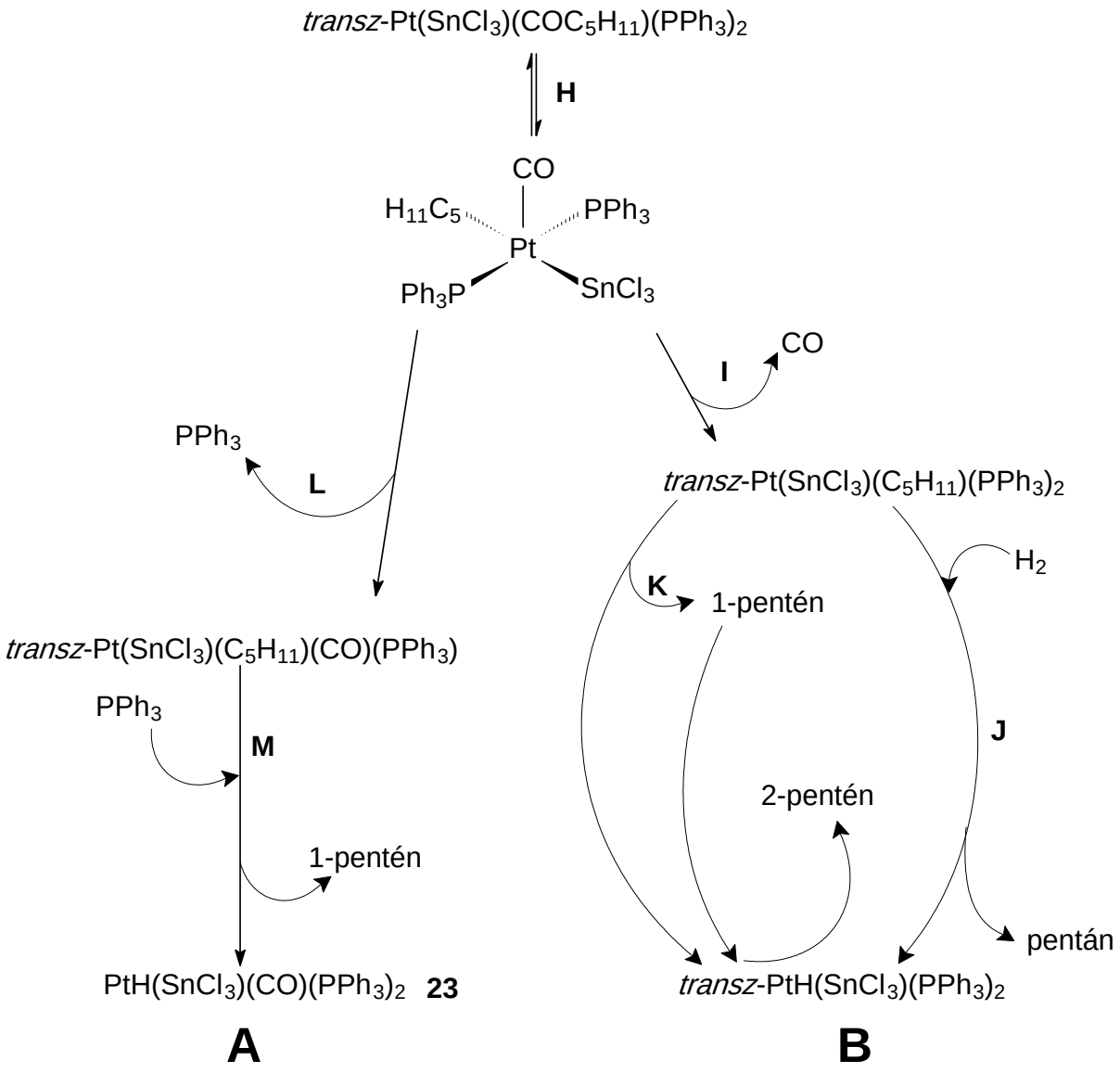
10. ábra: *Az egyensúlyban szereplő komplexek szerkezete.*



11. ábra: *1-pentén hidroformilezésének feltételezett mechanizmusa Gomez szerint.*

Amint az ábrából is látható, ilyen körülmények között a hidrogenolízis nem játszódik le kvantitatíve, mivel **22a** dekarbonileződik, és **19**-et eredményező β-elimináció is végbemegy (**F** lépés). A **22a** acil-komplex oldatban 1:1 arányú egyensúlyt tart a Pt-Sn kötést nem tartalmazó karbenoid szerkezetű **22b**-vel(10. ábra).

Clark és munkatársai az olefinek izomerizálását és hidrogénezését vizsgálták [86]. Megállapították, hogy ezek a folyamatok a **20** és **21**-es alkil-, valamint a **22a** acil-komplexek részvételével zajlanak (12. ábra). Az acil-komplex dekarbonileződése az ötös koordinációjú $Pt(SnCl_3)(R)(CO)(PPh_3)_2$ komplexen keresztül megy végbe (**H** lépés). Szén-monoxid nyomás hiányában az acil-komplexből CO vesztés mellett alkil-komplex (**21**) képződik (**I** lépés), amely molekuláris hidrogénnel reagálva pentánt és hidrido-komplexet (**19**) eredményez (**J** lépés), vagy szobahőmérsékleten β-eliminációval olefint és szintén **19**-et szolgáltat (**K** lépés). Szén-monoxid nyomás mellett az acil-komplexről PPh_3 disszociál (**L** lépés) és a keletkezett $Pt(SnCl_3)(C_5H_{11})(CO)(PPh_3)$-ből β-eliminációt követően hidrido-karbonil-komplex (**23**) és 1-pentén keletkezik (**M**-lépés).



12. ábra: Olefin izomerizálódása és hidrogéneződése CO jelenlétében (**A**) és távollétében (**B**)

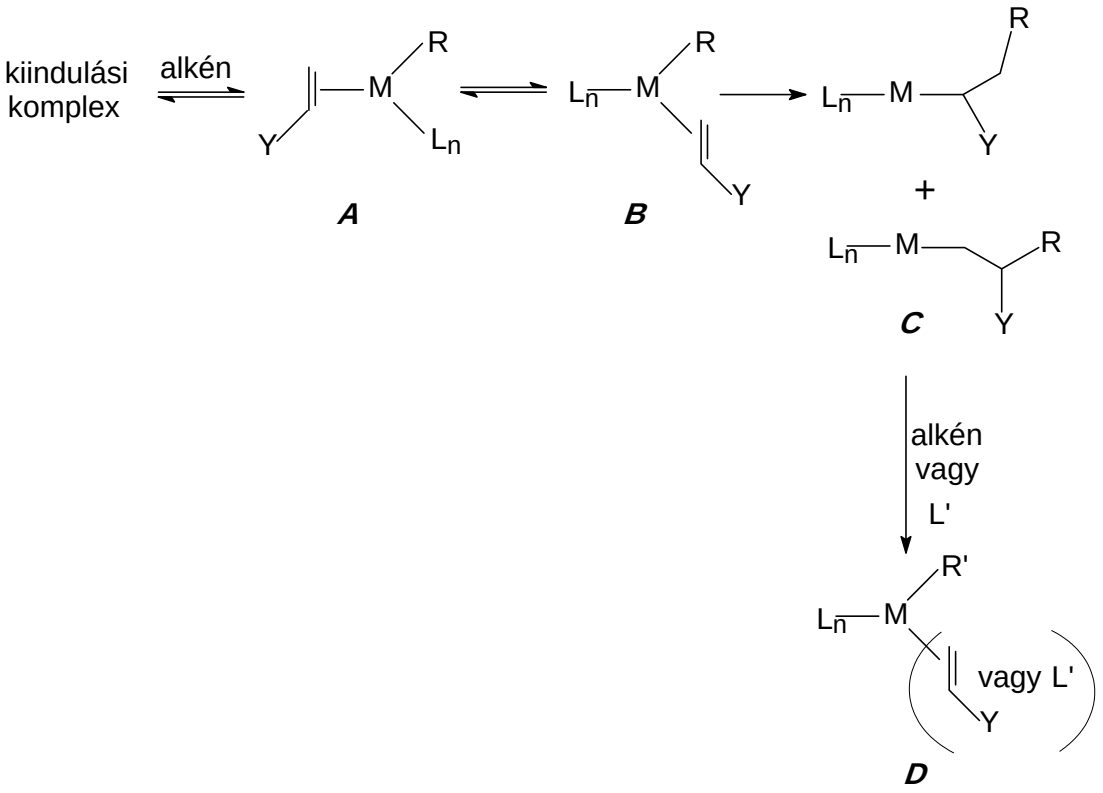
Scrivanti és munkatársai a $PtCl_2$(difoszfin)/$SnCl_2$ katalizátor prekurzorral történő hidroformilezést modellezték, *cisz*-PtCl(difoszfin)(C_2H_5) komplexek reakcióin keresztül [87]. Az ilyen típusú alkil-komplexek készségesen reagálnak $SnCl_2$-vel, *cisz*-Pt(difoszfin)(C_2H_5)($SnCl_3$) vegyületet eredményezve, amely etilén atmoszféra hiányában dikloro-komplexszé és egy instabil hidrido vegyületté bomlik. Mind a kloro-, mind a triklorosztannáto-komplexek reagálnak szén-monoxiddal, a megfelelő *cisz*-PtX(difoszfin)(COC_2H_5) acil-komplex képződése mellett, azonban ezek közül csak a triklorosztannáto származék képes reagálni molekuláris hidrogénnel, azaz csak itt játszódik le a hidrogenolízis, propanalt és hidrido-komplexet eredményezve.

1.3. Beékelődési reakciók

1.3.1. A CO beékelődési reakciója Pt-C kötésbe.

Amint azt már az előző fejezetekben bemutattam, a beékelődési reakció fontos részlépése a különböző homogénkatalitikus reakcióknak, mint például amilyen a hidroformilezés is.

Beékelődési reakció alatt általánosan egy olyan reakciót értünk, melynek során egy telítetlen kötést tartalmazó molekula, ilyen például a szén-monoxid, vagy alkének, a fém-szén kötésbe épül be. A beékelődési reakciók általánosan elfogadott mechanizmusa a következő lépésekből áll: (13. ábra).



13. ábra: *Beékelődési reakció általános mechanizmusa.*

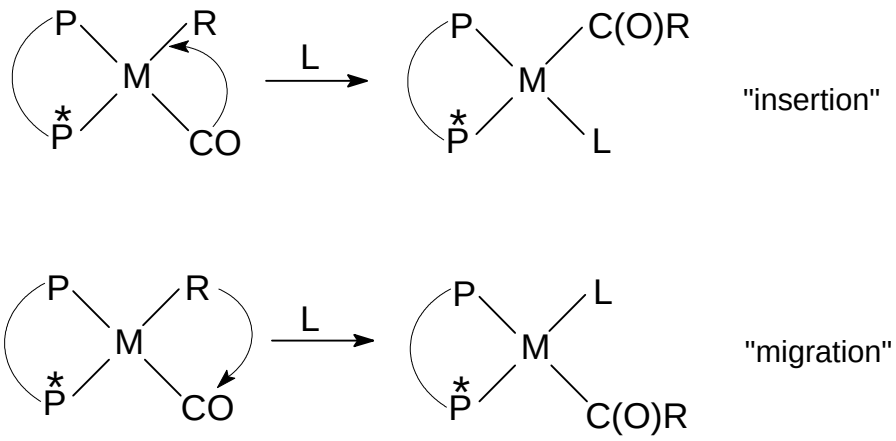
A telítetlen molekula koordinációja a fém centrumhoz (**A**), a keletkező fém-komplex izomerizációja, — amennyiben ez szükséges egy olyan intermedier kialakítása érdekében, amiben a beékelődés létrejöhet (**B**), mert általánosan elfogadott, hogy a bekelődés cisz helyzetű ligandumok esetében a legkedvezőbb energetikájú — *cisz* helyzetű csoportok beékelődése (**C**), a telítetlen komplex stabilizálódása egy megfelelő ligandum felvételével. A

komplexben szereplő ligandumok jellege erősen befolyásolja a reakciók kitermelését, illetve meghatározzák, hogy az inzerció milyen reakcióúton menjen végbe.

A beékelődési reakciókat vizsgálva a következő alapkérdések merülnek fel:

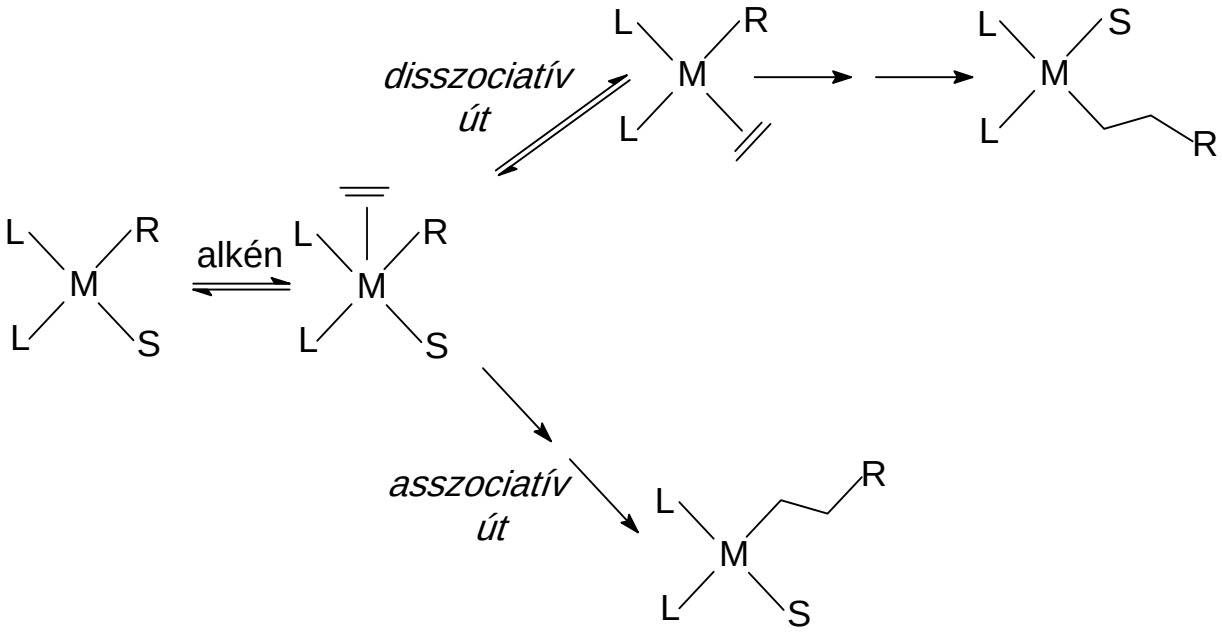
- A reakcióban a szubsztrátum molekula közvetlenül a fém-szén kötésbe ékelődik be (’insertion’), vagy a σ-koordinált csoport vándorol — olefin beékelődése esetén — az olefin szén atomjához (alkyl-migration)?
- Disszociatív, vagy asszociatív úton, azaz egy négyes koordinációjú, vagy egy ötös koordinációjú komplexből kiindulva játszódik le az inzerció?
- Milyen a beékelődési reakció sztereokémiája?
- Milyen a reakcióban közvetlenül részt nem vevő ligandumok hatása a kitermelésre és a sztereokémiára?

A korábbi tanulmányok többsége az alkil-csoport vándorlását feltételezte inkább, bár egyértelmű kísérletes bizonyíték, amely a vándorlás (’migration’) és a beékelődés (’insertion’) közt különbséget tudott volna tenni, nem született (14. ábra). Van Leeuwen és munkatársai [88,89] platina- és palládium-alkil-komplexek aszimmetrikus kelátképző foszfinokkal alkotott rendszerében végzett kísérletei során sikerült először kísérletesen is egyértelműen bizonyítani, hogy a beékelődést a ligandum vándorlása előzi meg. ^{31}P-NMR segítségével nyomon követhető volt a ligandumokhoz tartozó két különböző foszfor jele, és így megfigyelhetővé vált a komplex izomerizációja, valamint a beékelődés lépése, mind szén-monoxid, mind alkének esetében.



14. ábra: *A beékelődés (’insertion’) és a vándorlás (’migration’) sémája.*

Az inzerciót megelőző közti termék szempontjából szintén kétféle beékelődési reakciót különböztethetünk meg. Az inzerciós lépés történhet egy négyes, illetve történhet ötös koordinációjú komplexből kiindulva is. Nagyon valószínű azonban, hogy a négyes koordinációjú állapotot szintén meg kell előznie egy ötös koordinációjú köztiterméknek, melyből az inzerciót megelőző állapotba disszociatív úton, azaz egy ligandum kilépésével jut el a komplex (disszociatív mechanizmus). Ugyanakkor a beékelődés bekövetkezhet közvetlenül az ötös koordinációjú állapotból is, ezt asszociatív útnak nevezzük (15. ábra)**.**

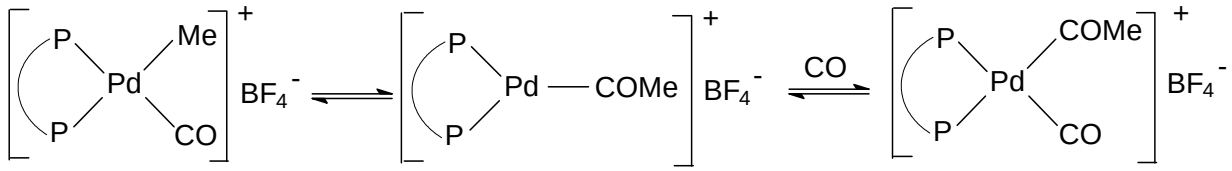


15. ábra: *Beékelődés disszociatív és asszociatív útja.*

Az első lényeges munkát ezen mechanizmus kutatásában Garrou és Heck végezte [90], akik szén-monoxid inzercióját vizsgálták alkil-fém-komplexekben [MRL_2X] (M = Pt, Pd, Ni, R = alkil csoport, L = foszfin, X = halogenid). Kinetikai vizsgálatok során fény derült arra, hogy az inzerciós folyamat kétféle úton játszódhat le, mindkét esetben a kezdő lépésben szereplő köztitermék egy ötös koordinációjú komplex a [$MR(CO)(L)_2X$]. A kedvezményezettebb reakcióút a disszociatív mechanizmus, melynek során a beékelődés a négyes koordinációjú [MR(CO)(L)X] komplexből kiindulva történik. Ezt a reakcióutat ligandum (L) felesleggel lehet gátolni. A másik reakcióút az asszociatív mechanizmus szerint játszódik le, azaz az inzerció közvetlenül az ötös koordinációjú komplexből történik. Ez az út lassabb és ligandum felesleggel nem gátolható. Amennyiben ligandum felesleget alkalmaztak, kizárólag az asszociatív mechanizmus irányába játszódhatott le a reakció. A

közlemény alapján tehát kiderül, hogy az, hogy a reakció milyen mechanizmus alapján játszódik le, a komplex tulajdonságaitól és a reakciókörülményektől függ.

A nagynyomású NMR (HP-NMR) technika fejlődésével megnyílt a lehetőség arra, hogy az inzerció előtti és közben létrejövő intermediereket azonosítsák, illetve vizsgálják. Tóth és Elsevier [91] ilyen módszerekkel vizsgálta szén-monoxidnak palládium-komplexekbe [Pd(Me){(*S,S*)-BDPP}Cl] való beékelődését. Egybevágóan a korábbi mechanisztikus feltételezésekkel, ők is egy síknégyzetes *cisz*-alkil(karbonil)-átmenetifém-komplexet azonosítottak spektroszkópiai úton, amely feltételezhetően az inzerció során képződő acil-komplex köztiterméke. Valószínűsíthető, hogy ez a karbonil-komplex, amely *cisz*-helyzetben szén-monoxid-metil, és *transz*-helyzetben foszfor-metil ligandumokat tartalmaz, fontos szerepet játszik az acil-komplex kialakulásában. A reakció feltételezhetően, a 16. ábra alapján feltüntetett mechanizmus szerint játszódik le. Tóth és munkatársai [92] vizsgálták szén-monoxidnak az előbbivel analóg platina-komplexbe [Pt(Me){(*S,S*)-BDPP}X] [ahol X = Cl, $SnCl_3$] történő beékelődését is. A vizsgálatok során itt is a palládium-komplexnél megfigyelt karbonil-komplexhez hasonló köztitermékeket figyeltek meg. A platinára jellemzően azonban itt nagy különbség mutatkozott a reakciók lezajlásában aszerint, hogy volt-e jelen ón(II)-klorid a rendszerben. A szén-monoxid inzerciós lépése lassú lépés, amelyet egy feltételezett hármas koordinációjú acetil-komplex (**24**) követ (16. ábra). Ehhez történik a szén-monoxid gyors koordinációja, amely sokkal kedvezményezettebb abban az esetben, ha az ellenion a rosszul koordinálódó $SnCl_3^-$ ion.



24

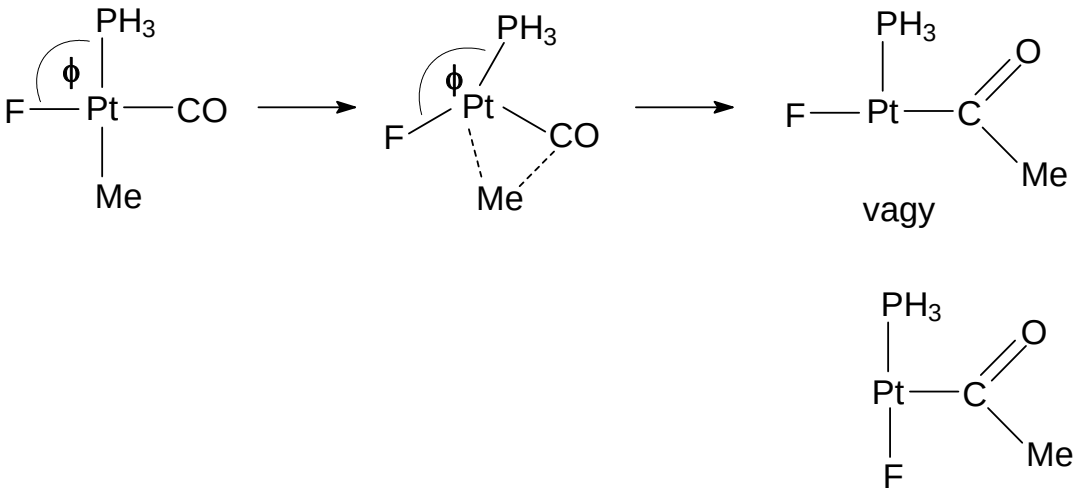
16. ábra: *A palládium-acil-komplex kialakulásának mechanizmusa.*

Az acetil-karbonil-komplex képződése mind a platina, mind a palládium esetében szobahőmérsékleten teljesen megfordítható folyamat. Igazolja ezt az a tény is, hogy amennyiben az oldat fölül a szén-monoxidot eltávolítjuk, az acetil-karbonil-komplex perceken belül visszaalakul kiindulási komplexszé. Megállapítást nyert az is, hogy a terminális CO kicserélődése a komplexben sokkal gyorsabb folyamat, mint az 'acil-szén-

monoxidé', így ehhez képest *cisz*-helyzetben egy könnyen elérhető koordinációs hely marad, olyan, a katalízis szempontjából fontos ligandumoknak, mint például a molekuláris hidrogén.

Az elméleti modellek szintén értékes információkkal járultak hozzá a beékelődési reakciók természetének megismeréséhez. Berke és Hoffman [93], valamint Sakaki és munkatársai által elvégzett tanulmányokban kiterjesztett Hückel és *ab initio* számításokat végezve, arra az eredményre jutottak, hogy az inzerciós reakciót lassítja, ha a reakcióban részt nem vevő ligandumok közti szöget (θ) növeljük az M(L)(L')(Me)(CO) típusú komplexekben.

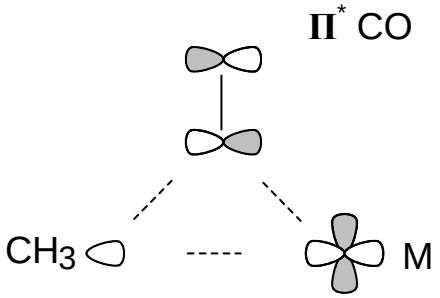
Sakaki és munkatársai a $Pt(F)(Me)(CO)(PH_3) \longrightarrow Pt(F)(COMe)(PH_3)$ reakciót vizsgálták három különböző reakcióút mentén: metil-csoport vándorlása, karbonil-csoport vándorlása, illetve mindkét csoport együttes vándorlása, az F-Pt-P kötésszög nyitása során. Az eredmények azt mutatták, hogy a metil-csoport vándorlása és az F-Pt-P kötésszög növelése eredményezi a legalacsonyabb energiaigényű reakció utat (17. ábra).



17.ábra: *Metil-csoport vándorlása CO beékelődés esetében.*

További munkákban Koga és Morokuma [94,95] az előbbihez hasonló rendszert vizsgált $M(Me)H(CO)(PH_3)$, ahol a központi fém Pt, illetve Pd volt. A karbonilezési reakcióban a metil csoport vándorlása egy hármas koordinációjú közti állapoton keresztül valósul meg. A közti állapot egy háromcentrumos hibridorbitált tartalmaz, melyet a fém (p+d), a karbonil π^* és a metil 'sp^3-szerű' orbitálja közt létrejövő kölcsönhatás stabilizál (18. ábra). Ez az elmélet teljes összhangban van egy korábbi feltevéssel [96], mely szerint azon ligandumok, melyek az alkil-csoportot részlegesen negatív, a CO csoportot részlegesen pozitív töltéssel látják el, gyorsítják a reakciót. Ezen tanulmányok is azt mutatják, hogy a

metil-csoport vándorlásához szükséges energiaszint csökkenthető olyan ligandumok alkalmazásával, melyek az alkil-csoporttal *transz*-helyzetben nagy *transz* hatással rendelkeznek.



18.ábra: *Háromcentrumos hibridorbitál létrejötte a meti-csoport vándorlása során.*

Már a korai vizsgálatokból kiderült, hogy a szén-monoxid beékelődésének mechanizmusára nagy hatással vannak a komplexben szereplő egyéb ligandumok. A legelső munkákban főleg egyfogú ligandumok hatását vizsgálták. Megállapították [97], hogy a reakcióút asszociatív, illetve disszociatív lefolyását az alkalmazott foszfin ligandum bázicitása nagy mértékben befolyásolhatja. Erősen bázikus foszfin esetében az asszociatív mechanizmus, míg kevésbé bázikus foszfin esetében a disszociatív út a kedvezményezettebb.

Garrou és Heck ugyanakkor kimutatta azt is, hogy a két reakcióút versengése befolyásolható a foszfin-ligandum fölöslegben vagy kisebb arányban való adagolásával is [90].

Sokkal kevesebbet tudunk a fémorganikus komplexek viselkedéséről abban az esetben, amikor a komplexben többfogú ligandum szerepel. A kelátképző ligandumoktól kezdetben azt várták, hogy csökkentik majd a disszociatív mechanizmus valószínűségét, s így inkább egy ötös koordinációjú köztitermék preinzerciós kialakulásának kedveznek. Azonban már a korai vizsgálatokból [98] kiderült, hogy bizonyos esetekben a P-P, P-N, és P-S típusú ligandumok egyik donor atomja könnyen disszociál, szabad helyet biztosítva ezzel a szén-monoxid koordinációjának. Anderson és Lumetta semleges platina-komplexek sorozatát vizsgálták [PtClPh(P-Y)] (ahol P-Y = DPPE, APPE, DPPP, PC_2N, illetve PC_2S), és megállapították, hogy a karbonilezés mértéke a következő sorrenben csökkent: DPPP> PC_2S> PC_2N>>APPE, DPPE. Fontos tehát, hogy a reakció lejátszódásának szempontjából fontos szerepe van a kelátképző ligandum 'hemilabilitásának'. A DPPE és DPPP-vel alkotott platina-komplexek hatékonysága közti különbséget a szerzők a DPPP szénláncának a nagyobb flexibilitásával hozták összefüggésbe. Ez ugyanis könnyebben lehetővé teszi az

inzerciós reakció számára megfelelő konformációba való átalakulást. A DPPP és DPPB ligandumok estében ugyanis azt találták, hogy a szénlánc kihajlik a koordinációs síkból, és a foszfin fenil-csoportjai elhajolnak a másik két koordinációs helytől a síknégyzetes komplexben [99].

Későbbi munkákban Vrieze és munkatársai [100] vizsgálták szén-monoxidnak palládium-metil kötésbe való beékelődését számos ionos, illetve semleges palládium-komplex esetében. Ligandumként kelátképző foszfinok szerepeltek. A CO inzerció mértéke az egyes ligandumok alkalmazása során a következő sorrendben csökkent: DPPB ≈ DPPP > DPPF >> DPPE. A CO beékelődés mértéke a kationos komplexek estében legalább a tízszerese volt az analóg semleges komplexek esetében tapasztaltaknak. Figyelembe véve tehát a a ligandumok hatását a karbonilezésre, a szerzők úgy találták, hogy a kelátképző foszfin koordinációs (’harapási’) szöge, és a ligandum szénláncának flexibilitása egyaránt jelentősen befolyásolja a szén-monoxid beékelődését. Megfigyelték, hogy a nagy P-Pd-P szög a metil csoportot a koordinálódott szén-monoxid felé tolja, csökkentve ez által a vándorlás aktivitási energiáját. A flexibilis ligandumok pedig elősegítik a köztitermékek egymásba való átalakulását a karbonilezés során, olyan konfigurációkat eredményezve ezzel, melyben a metil és CO ligandumok *cisz*-helyzetben foglalnak helyet egymáshoz képest, valamint a nagy *transz* hatású foszfin-ligandumok az alkil-csoporthoz képest *transz*-helyzetben állnak, elősegítve ezzel is a migrációt. A szerzők kiemelik, hogy ott, ahol a szén-monoxidnak más ligandumokkal való kicserélődése játszódik le asszociációs úton, különösen fontos szerepe lehet a komplex-átrendeződés megkönnyítésének. A visszamaradó ligandumok szempontjából, melyek lehetnek semlegesek (pl. CH_3CN vagy PPh_3), illetve ionosak (pl. Cl^-), a CO-beékelődés aránya a csoport CO-ra való lecserélhetőségével arányosan a következőképpen nő: $Cl^- < PPh_3 < CH_3CN$ [100]. A karbonilezés tehát erősen függ az anion, illetve L koordinációjának erősségétől, tehát attól, hogy a fém-centrumon milyen könnyen érhető el szabad koordinációs hely.

1.3.2. Karbének beékelődési reakciói.

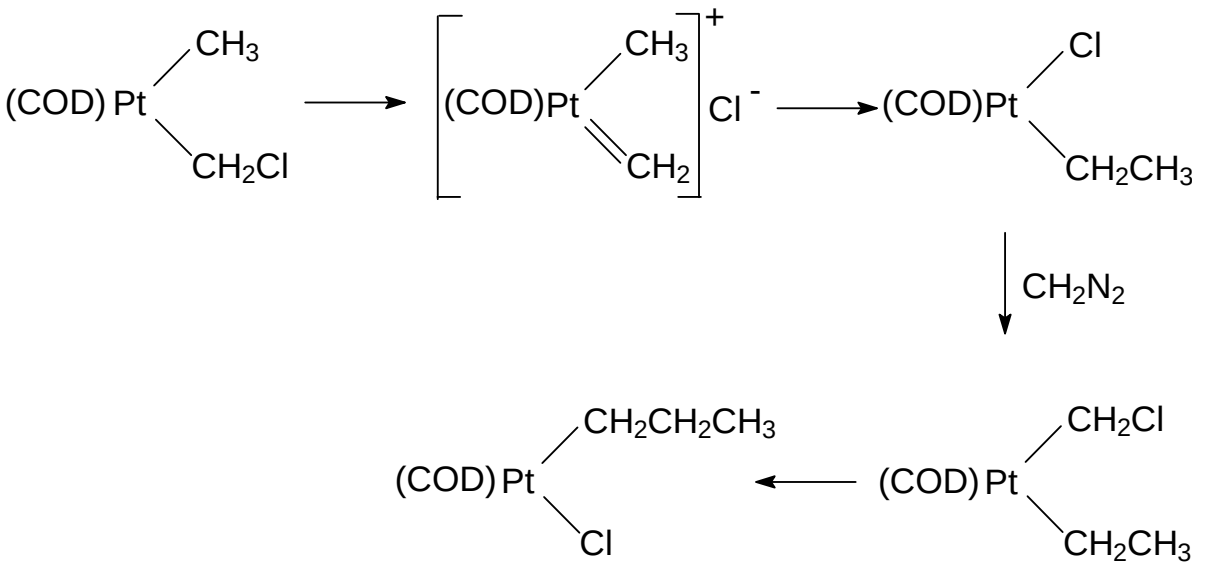
Új C-C kötések létrehozása egy fém koordinációs szféráján belül, azaz új fém-szén kötést tartalmazó komplexek előállítása, általában kétféle módszer szerint történhet.

Az egyik, a jól ismert és általánosan használt, a fentiekben részletesen elemzett karbonil-beékelődési reakció, melynek során egy alkil-ligandum vándorlása történik a koordinálódott karbonil ligandumhoz fém-acil-komplexet eredményezve.

A másik, sokkal kevésbé tanulmányozott reakció során, szintén egy alkil ligandum vándorlása történik, itt azonban egy koordinálódott karbénhez, melynek révén egy új fém-alkil vegyület jön létre.

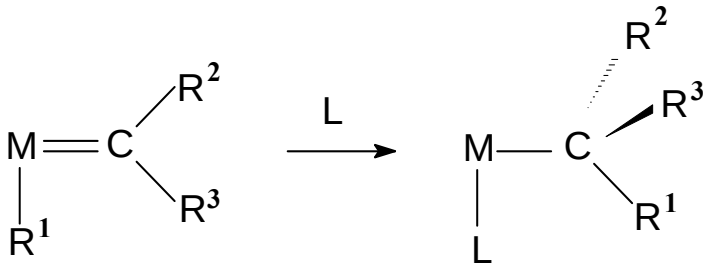
Ez a reakció több szerves szintézis során lejátszódó elemi reakció alapja, mint például diazo-alkánok átmenetifém-komplexek jelenlétében lejátszódó polimerizációja [101-104] vagy dimerizációból származó olefin képződése [105, 106].

McCrindle és munkatársai [107] diazometán reakcióját vizsgálták $Pt(COD)Cl(CH_3)$ komplexxel diklór-metánban. A kapott termék a $Pt(COD)CH_3(CH_2Cl)$ komplex volt, ami azonban gyorsan átalakult $Pt(COD)Cl(CH_2CH_3)$ komplexé ezüst-tetrafluoroborát jelenlétében. A reakció folytatható volt, és további diazo-metán hozzáadására a megfelelő propil-platina-komplex képződött. A reakció során a szerzők egy platina-karbén-komplex kialakulását feltételezik, melyben megtörténhet az alkil csoport vándorlása és beékelődése a fém-karbén kötésbe (19. ábra).



19.ábra: *Karbén beékelődése fém-szén kötésbe.*

Ez a beékelődési reakció sztereokémiai szempontból akkor válik igazán érdekessé, amikor a koordinálódó szén atomhoz három különböző csoport ($R^1 \neq R^2 \neq R^3$) kapcsolódik, azaz az alkil-vándorlás eredményeképpen, egy új aszimmetriacentrum jön létre (20. ábra)



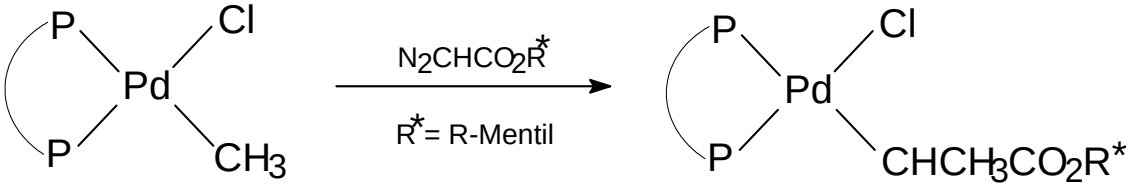
20.ábra. *Aszimmetriacentrum létrejötte karbén beékelődés során.*

Eddig többnyire olyan komplexeket vizsgáltak, melyekben R^1 helyén nem alkil-csoport, hanem valamilyen halogén szerepelt [108, 109]. Ezen — királis ligandumot is tartalmazó — komplexeknél vizsgálták a diasztereoszelektivitást befolyásoló tényezőket. Megállapították, hogy a diasztereoszelektivitás a halogén, illetve a diazo-észter minőségétől kevésbé, sokkal inkább a fémhez koordinálódó királis foszfintól függ.

Sokkal kevesebbet tudunk azokról a rendszerekről, amikor R^1 helyén valamilyen alkil csoport szerepel. Ha az α-szénatom sztereokémiája kontrollálható lenne, nagy jelentőséggel bírna a beékelődési reakció a különböző szintézisek szempontjából.

Az ilyen típusú reakciók vizsgálatával foglalkozott Pringle munkatársaival. Kísérleteikben diazo-észterek inzerciós reakcióit vizsgálták [$PtX(CH_3)$(DIOP)] rendszerek esetében, különös tekintettel a reakciók diasztereoszelektivitására, illetve azokra a körülményekre, amelyek meghatározzák, hogy az adott észterből *'in situ'* keletkező karbén a Pt-C, illetve Pt-X kötésbe inzertál-e [110].

Munkájuk során kiderült, hogy a [$PtX(CH_3)$((*S,S*)-DIOP)] (X= Cl, Br, I) komplexek poláris oldószerekben, mint pl: CD_3CN, DMSO, kvantitatív módon reagálnak N_2CHCO_2R- el (R=Et, (*R*)-mentil). A reakció során a [PtX{$CH(CH_3)CO_2R$}((*S,S*)-DIOP)] komplex diasztereomereinek elegye képződik, melyben a komponensek aránya R= Et esetén 2:1, míg R=(*R*)-mentil esetén, ahol az észter csoport mérete sokkal nagyobb, és maga is aszimmetriacentrumot tartalmaz, ez az arány 4:1 (21. ábra).



21. ábra: *Diazoacetát származékok beékelődése.*

A reakció diasztereoszelektivitását igazolja az is, hogy amennyiben R=(*R*)-mentil esetén megváltoztatták a foszfin ligandumot, azaz (*S,S*)-DIOP helyett (*R,R*)-DIOP szerepelt a komplexben, a diasztereomerek aránya 4:1-ről 2:1-re változott. Tehát a diasztereoszelektivitást nemcsak az észter-csoport mérete, hanem a koordinálódó foszfin ligandum konfigurációja is befolyásolja. Megállapították továbbá, hogy a halogén-ligandumok cseréje a komplexben nem befolyásolja a diasztereomerek képződésének arányát.

A vizsgálatok során megfigyelték, hogy a karbén nemcsak a Pt-C, hanem a Pt-X kötésbe is inzertál, melynek aránya erősen függ az alkalmazott oldószer polaritásától. Az erősen poláris oldószerekben, mint pl.: DMSO, illetve CH_3CN, az inzerció a Pt-C, míg a kevésbé poláris oldószerekben, mint pl.: $CDCl_3$, benzol, a Pt-X kötésbe történik nagyobb arányban. Amennyiben [PtX(CH_3)((*S,S*)-DIOP)] komplexet reagáltattak $N_2CHCOOEt$-el $CDCl_3$-ban, a Pt-C kötésbe ékelődött termékek aránya 100%, 80%, és 55% volt, X=Cl, Br, illetve I esetében. Minél jobb távozó csoport szerepel tehát a halogén helyén, annál nagyobb mértékben történik a beékelődés a Pt-C kötésbe.

Az X=Cl és R=Et esetében legnagyobb arányban képződött diasztereomert sikerült kinyerni, majd a kristálystruktúra alapján meghatározták az α-szénatom konfigurációját is [110].

2. Kísérleti eredmények

2.1. A kísérleti munka célja

Korábbi, egyetemi éveim alatt végzett kutatómunkám folytatásaként, mely többfogú (di- és trifoszfin) ligandumok semleges és ionos platina-komplexeinek szintézisére és jellemzésére irányult [111-114], doktori kutatómunkámban platina-szén kötést tartalmazó vegyületek vizsgálatát tűztem ki célul.

A munka kiindulópontjaként egyszerű szerkezetű platina-dialkil, platina-diaril, valamint platina-halogeno-alkil/aril-komplexet szintézisét kellett megvalósítanom, irodalomban ismert eljárások alapján. Az ilyen típusú komplexekkel végzett munka négy alapvető céllal folyt. Célul tűztem ki:

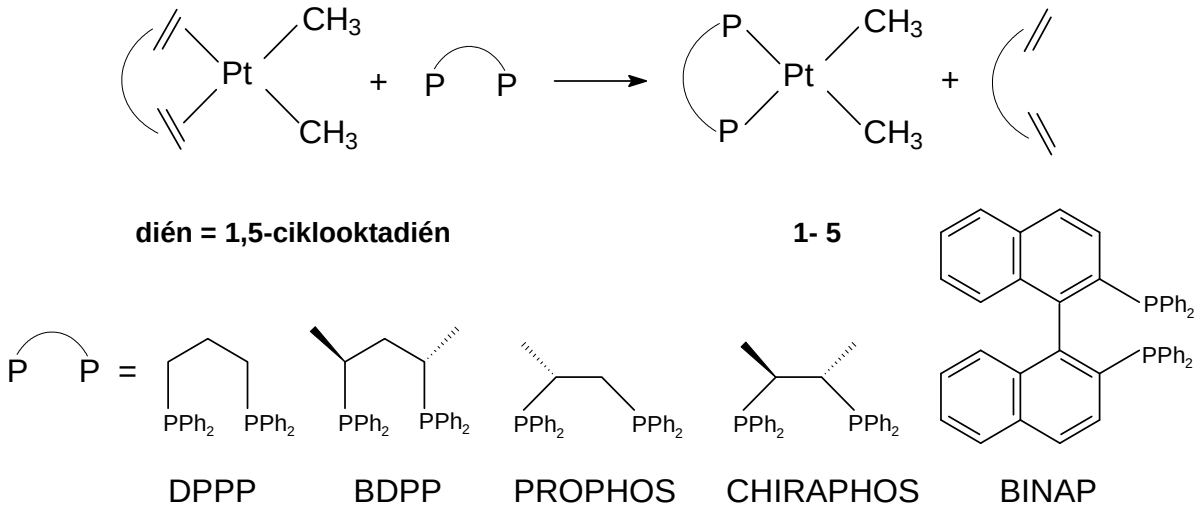
- a fenti vegyületek néhány egyszerű reakcióval történő jellemzését oldat, illetve szilárdfázisú szerkezetazonosítását, melyek során ^{1}H-, ^{31}P-, ^{13}C-NMR spektroszkópiai, illetve röntgenkrisztallográfiás eljárásokat használtam fel,
- a platina-halogén és platina-szén kötések beékelődési reakcióinak vizsgálatát etil-diazoacetátból *'in situ'* képződő karbén alkalmazásával,
- szén-monoxid platina-aril kötésbe történő inzerciójának vizsgálatát, HP-NMR alkalmazásával,
- a platinaorganikus vegyületek katalitikus (hidroformilezési) reakcióban történő újszerű, 'ón(II)-halogenid-mentes' rendszerben történő alkalmazásának vizsgálatát.

2.2. Platina-aril és platina-alkil-komplexek

2.2.1. Platina-aril és platina-alkil-komplexek szintézise

Munkám első részében olyan platina-organikus vegyületeket (alkil- és aril-komplexeket) állítottam elő, melyek kiindulási vegyületként szolgáltak sztöchiometrikus beékelődési reakciók, illetve katalitikus reakciók vizsgálatában.

A platina-alkil vegyületek túlnyomó többsége a $Pt(PP)(R)_2$ (**1**-**5**) vegyületcsaládba sorolható, ahol a difoszfinként DPPP, BDPP, PROPHOS, CHIRAPHOS, illetve BINAP ligandumok szerepeltek, az alkil-csoport szerepét pedig többnyire metil-, illetve egy esetben benzil-csoport töltötte be (22. ábra).



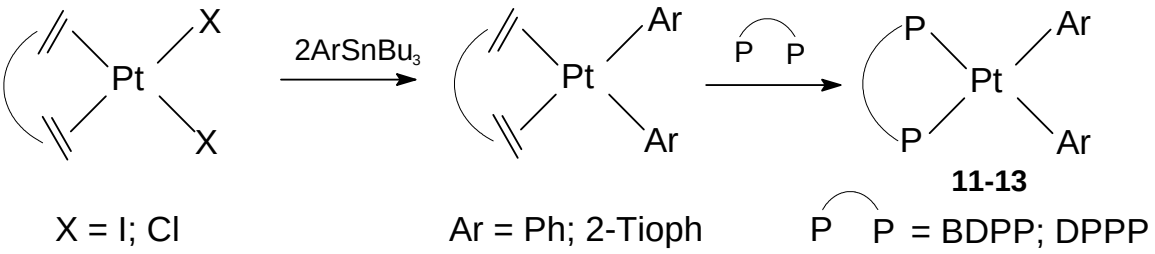
22. ábra: *Platina-dimetil-COD-komplex ligandumcserés reakciója, valamint a felhasznált difoszfin ligandumok*

Azon ligandumokat, amelyekben legalább egy centrális vagy axiális kiralitáselem szerepel, optikailag tiszta állapotban alkalmaztam. A platina-dimetil-komplexek előállítása során mindig ugyanabból a komplexből ($Pt(1,5\text{-}COD)(CH_3)_2$) indultam ki, és a ligandumcserével járó reakciókat is azonos módszerrel végeztem el: A kiindulási dién-komplex benzolos oldatához szobahőmérsékleten adtam a difoszfin ligandumot inert atmoszférában. A reakciók lejátszódását mind ^{1}H-, mind ^{31}P- NMR mérések segítségével nyomon követtem. Ezek alapján megállapítható, hogy a legtöbb ligandum esetében kemoszelektív reakcióban, nagy konverzióval lejátszódott a csere, melléktermékeket csak a BINAP ligandummal való reakció során tapasztaltunk, ezt azonban azonosítani nem sikerült, a spektrum jeleinek gyengesége, illetve átfedései miatt.

A dibenzil-komplexek esetében az irodalom által már leírt eljárásokat alkalmaztam [115]. Kiindulási vegyületként a $Pt(1,5\text{-}COD)X_2$ (X=I, illetve Cl) komplexet fém-alkil reagenssel, a BnMgCl -dal reagáltattam. A céltermék mellett a tisztítási eljárások ellenére is mindig maradt egy kevés melléktermék, és fény hatására a fehér kristályos anyag bomlott. A COD ligandumot ebben az esetben csak BDPP-re cseréltem le, az eddig leírtakhoz hasonlóan.

A platina-aril-komplexeknek két fő típusát állítottam elő, az úgynevezett diaril-komplexeket [$Pt(PP)Ar_2$, ahol PP = BDPP,vagy DPPP; Ar = Ph, 2-Tioph], illetve a monoaril-komplexeket [$Pt(PP)XAr$, ahol PP = BDPP vagy DPPP; Ar = Ph, 2-Tioph, és X = Cl, I]. A diaril-komplexek esetében az irodalom által már leírt eljárásokat alkalmaztam [116]. A fenil- és a 2-tiofenil-komplexek előállítása során kiindulási vegyületként $Pt(1,5\text{-}COD)X_2$ (X=I, Cl)

komplexet reagáltattam a megfelelő aril-tributil-ón reagenssel, ez utóbbit két és félszeres mennyiségben adagolva (23. ábra). Mindkét reakció esetében fontos kiemelni, hogy a termék képződése nagymértékben függött a tributil-ón reagens hozzáadásának sebességétől. Túl gyors adagolás esetében az átalakulás nem ment végbe. Megfelelően lassú adagolási sebesség mellett mindkét aril származék esetében teljes volt a reakció.

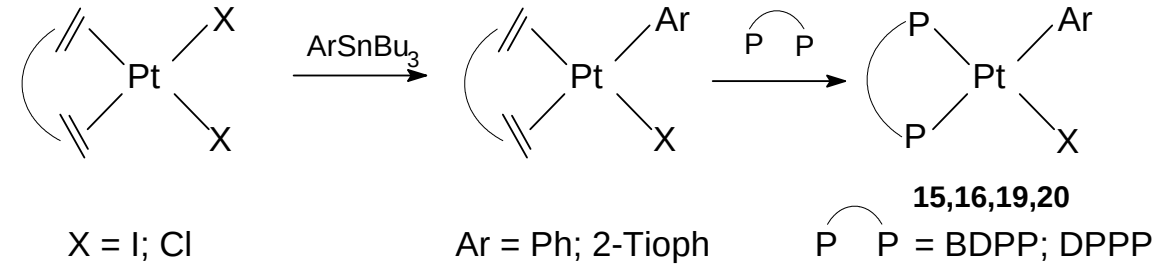


23. ábra: *Pt(PP)(Ar)$_2$ típusú komplexek előállítása*

Nyomokban fém-kiválást is tapasztaltam minden esetben, azaz a redukáló közegben a Pt(II) Pt(0)-vá történő redukciója is lejátszódott. Az így kapott termékeken aztán a már előbb leírt módon ligandumcserét hajtottam végre, melynek során a diént gyakorlatilag teljes átalakulással a megfelelő difoszfin ligandumra cseréltem (23. ábra).

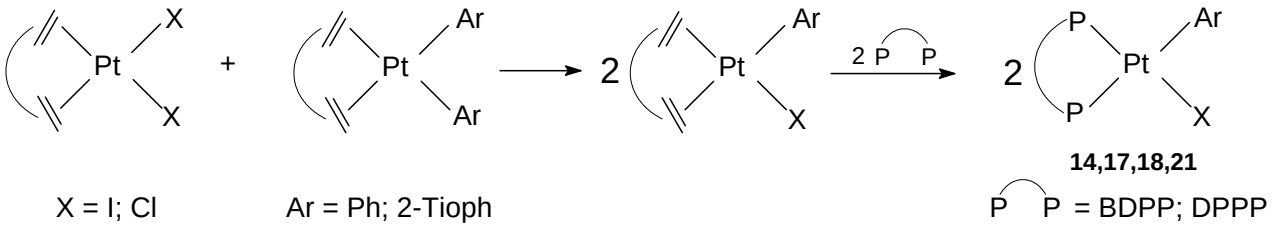
A ^{31}P-NMR mérések alapján a kapott termékek nagy tisztaságban keletkeztek. A reakciók során bomlást, fém-kiválást nem észleltem.

A monoaril-komplexeket kétféle eljárás szerint állítottam elő. Az első eljárás során a kiindulási dihalogeno-COD-komplexet reagáltatjuk egy (másfél) ekvivalens aril-tributil-ón vegyülettel. Ezzel a módszerrel állítottuk elő a Pt(COD)PhI, valamint a Pt(COD)(2-Tioph)Cl komplexeket. A fenil-jodo származék esetében a reakció során jelentős mennyiségű fémkiválás történt, valamint difenil-komplex képződés is megfigyelhető volt (24. ábra). Az így kapott komplexekhez difoszfin ligandumot adva kaptuk jodo ligandum esetében a **15**, **19,** kloro ligandum esetében a **16**, **20** komplexeket.



24. ábra: *Pt(PP)X(Ar)**(15, 16, 19, 20)** típusú komplexek előállítása.*

A további monoaril-komplexek előállítását egy másik módszerrel végeztük el, ahol kiindulási vegyületként a megfelelő diaril-COD-komplexet alkalmaztuk, és ezt reagáltattuk dihalogeno-COD-komplexszel 1/1 arányban. Ebben az esetben az aril és halogeno ligandumok cseréje játszódik le, melynek eredményeként kapjuk a monoaril-monohalogeno-COD-komplexet. A reakciók többségében a reakcióelegyben néhány százalék kiindulási anyag maradt vissza. A Pt(COD)PhCl esetében 8%, míg Pt(COD)(2-Tioph)I-nál 4% nem reagált kiindulási komplexet azonosítottunk. Az így kapott komplexekben a COD ligandum egyszerűen difoszfinra cserélhető. A fent említett módszert mindössze annyiban változtattam, hogy oldószerként kloroformot alkalmaztam (25. ábra**)**. A dién-difoszfin csere mindegyik komplex esetében teljes mértékben, könnyen lejátszódó, egyértelmű reakció volt. Az így kapott komplexekhez difoszfin ligandumot adva kaptuk kaptuk jodo ligandum esetében a **17**, **21,** kloro ligandum esetében a **14**, **18** komplexeket.



25. ábra *Pt(PP)X(Ar)**(14, 17, 18, 21)** típusú komplexek előállítása aril-halogén ligandumcserével*

Hasonló ligandumcserés reakciót hajtottam végre a dibenzil-komplexszel is, és az aril-komplexekhez hasonló eredményt kaptam. Eltérő volt azonban a benzil-halogeno-komplexek viselkedése akkor, amikor a COD ligandumot akartam difoszfinra lecserélni. DPPP hozzáadása esetében a képződött fő termékek a ^{31}P-NMR tanúsága szerint dijodo-, illetve dikloro-komplexek voltak.

2.2.2. Ligandumcsere reakciók: platina-jodo-komplexek előállítása [117]

A diaril-, és a dialkil-komplexekkel végzett kísérletek során egy érdekes mellékreakcióra figyeltem fel a komplex és a halogén-tartalmú oldószer között. A legtöbb esetben az oldószer reakcióba lépett a kiindulási komplexekkel, monokloro-, illetve dikloro-komplexeket eredményezve. Hogy a jelenséget pontosabban megvizsgáljuk, a kiindulási

komplexet halogénmentes oldószerben, acetonitrilben oldottuk fel, majd a rendszerbe különböző mennyiségű halogénezett szénhidrogént juttattunk.

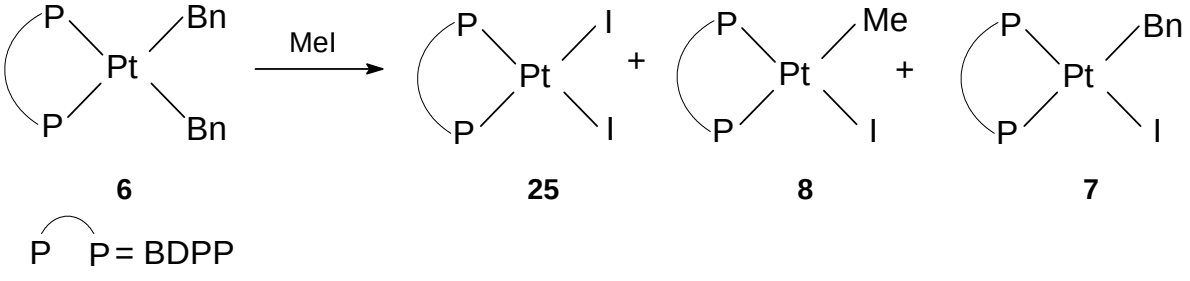
Amennyiben a kiindulási vegyületként Pt(BDPP)$(CH_3)_2$ (**2)** komplexet alkalmaztam, metil-jodiddal végzett reakciójában kizárólag Pt(BDPP)I(CH_3) (**8**) komplex képződött, tehát alkil-halogén ligandumcsere játszódott le. A 'második' metil-csoport szubsztitúciójára azonban akkor sem került sor, amikor a hozzáadott metil-jodid mennyiség a tízszerese volt a kiindulási komplexének. Amennyiben halogénforrásként n-oktil-jodidot alkalmaztunk, az előbbiekhez hasonló eredményre jutottunk.

Abban az esetben, ha halogénforrásként dijód-metánt alkalmaztunk, mindkét metil-csoport szubsztitúciójára sor került. Pt(BDPP)$(CH_3)_2$ (**2**) komplex kiindulási vegyület esetében, termékül kizárólag Pt(BDPP)I_2 (**25**) komplexet kaptunk. Ha jódforrásként jód-benzolt alkalmaztunk, nem játszódott le a fenti ligandumcserével járó reakció.

Mind a dijodo-, mind a monojodo-komplexek esetében nagy tisztaságú termékek keletkeztek, melyek acetonitrilből kiválóan kristályosodtak, s így alkalmasak voltak további, pl. röntgenkrisztallográfiás vizsgálatokra.

A két diaril-komplex (Pt(BDPP)Ph_2 (**12**), Pt (BDPP)(2-Tioph)$_2$ (**13**)) metil-jodiddal való reakciója során az előbbihez hasonlóan a monojodo-származékok keletkeztek, igaz, a reakció korántsem játszódott le teljes mértékben. A termékek elkülönítése sem sikerült olyan tisztaságban, mint a dimetil-komplex esetében. Amennyiben a diaril-komplexeket dijód-metánnal reagáltattuk, főtermékként itt is a dijodo-komplexet figyelhettük meg, tehát mindkét aril ligandum halogén ligandumra történő cseréje lejátszódott ebben az esetben.

A fentiekben leírtaktól teljesen eltérő reakciókat figyelhettünk meg a Pt(BDPP)Bn_2 (**6**) komplex esetében. A metil-jodiddal való reakció során nem egy vegyület, hanem egy bonyolult elegy képződött, melyben a várt benzil-jodo termék mellett detektálható volt a dijodo-komplex és egy további monojodo-komplex, a Pt(BDPP)(Me)I (**8**) is. A reakció során tehát nem csupán a halogén, hanem a metil-csoport is részt vett a ligandumcserében (26. ábra).



26. ábra: *Pt(BDPP)Bn_2 komplex reakciója metil-jodiddal.*

Dijód-metánnal való reakció esetében a főtermék a várt dijodo-komplex volt, azonban mellette megfigyelhető volt a Pt(BDPP)BnI (**7**) és a Pt(BDPP)(CH_2I)I (**9**) komplex is. Ezeken a származékokon kívül a ^{31}P-NMR-ben még egy dublett-párral jellemezhető vegyület is megtalálható, amely feltehetően egy metilén-hidas kétmagvú komplexhez [{Pt(BDPP)I}$_2$(η^1,η^1-CH_2) (**10**)] rendelhető.

2.2.3. Platina-alkil és platina-aril-komplexek NMR vizsgálata [117,118]

A fentiekben előállított komplexeket ^{1}H-, illetve ^{31}P-NMR segítségével vizsgáltam. A c2 szimmetriájú difoszfinokat tartalmazó dimetil-komplexek ^{31}P-NMR spektrumában egy jelet kapunk. A **3** vegyület spektrumában két kémiailag különböző foszfor jel jelenik meg (1. táblázat).

***5. táblázat**: Az előállított Pt-alkil-komplexek ^{31}P-NMR és válogatott ^{1}H-NMR adatai* [a]

Komplex	δP_A [b] [ppm]	δP_B [b] [ppm]	$^1J(Pt,P_A)$ [Hz]	$^1J(Pt,P_B)$ [Hz]	$\delta(CH_3)$ [ppm]	$^2J(Pt,H)$ [Hz]
Pt(CH_3)$_2$(DPPP) (**1**)	4,3		1764		0,34	68,8
Pt(CH_3)$_2$(BDPP) (**2**)	16,4		1784		0,33	69,2
Pt(CH_3)$_2$(PROPHOS) (**3**)	35,4	53,2	1771	1788	0,56	70,3
					0,70	70,6
Pt(CH_3)$_2$(CHIRAPHOS) (**4**)	47,3		1766		0,48	70,5
Pt(CH_3)$_2$(BINAP) (**5**)	24,1		1872		0,27	69,8
Pt(Bn)$_2$(BDPP)(**6**)	16,7		1873			
PtI(Bn)(BDPP)(**7**)[c]	9,4	15,3	1655	4176		
PtI(CH_3)(BDPP) (**8**)[c]	11,2	8,6	1700	4005	1,30	59,4
PtI(CH_2I)(BDPP) (**9**)[c]	14,7	16,3	1612	4285		
[{Pt(BDPP)I}$_2$(η^1,η^1-CH_2)] (**10**)[c]	7,0	8,4	kb. 2826[d]	kb. 3835[d]		

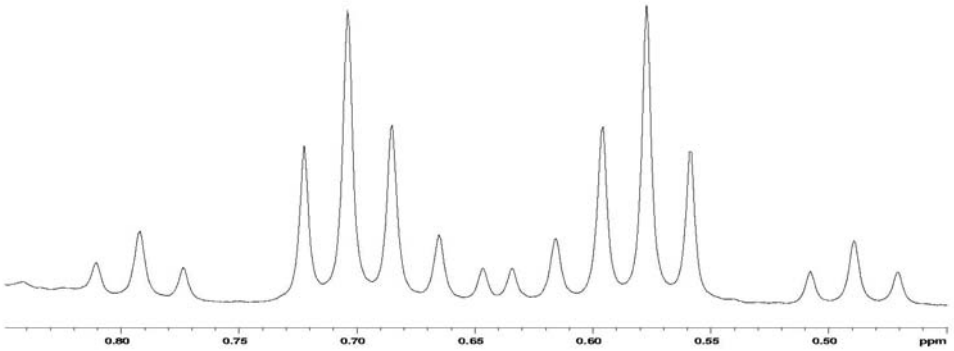
[a] A spektrumokat $CDCl_3$ oldószerben vettem fel.
[b] P_A : az alkil-ligandummal *transz* helyzetű, P_B: a jodo-ligandummal *transz* helyzetű foszfor.
[c] A spektrumokat acetonitril oldószerben vettem fel D_2O 'inzert' alkalmazása mellett.
[d] A meghatározás bizonytalanságát a szatellitek más komponensek központi jelével való egybeesése (átfedése) okozza.

A PROPHOS aszimmetrikus felépítésű, ezért a két foszfor, különböző kémiai környezetben helyezkedik el, tehát jeleik is más-más kémiai eltolódásnál lesznek. A platinához való koordinálódást minden esetben egyértelműen jelzi a platina szatellitek megjelenése a foszfor jeleken. Ennek oka, hogy a ^{195}Pt nuklid NMR aktív mag, magspinje I = ½, így csatolva a ^{31}P nuklidokkal (melyek magspinje szintén I = ½), azok jeleit dubletté hasítja. A ^{195}Pt nuklid természetes előfordulási gyakorisága azonban kb. 1/3 valószínűségű (33,8%), így a foszforjelek felhasadása sem lesz 'teljes': a jelek egy felhasadás nélküli központi jelből, valamint a felhasadás miatt létrejövő szimmetrikusan elhelyezkedő platina-szatellitekből állnak. A központi jel és a szatellitek intenzitásának aránya 2/1, így ennek megfelelően a platinához koordinálódott foszforokra jellemző 1/4/1 arányú jelcsoportot kapjuk. A $^{1}J(^{195}\mathrm{Pt},^{31}\mathrm{P})$ csatolási állandó diagnosztikai jelentőségű. Ez az érték ugyanis megmutatja, hogy a foszforhoz képest *transz* helyzetben milyen ligandum helyezkedik el a komplexben. A dimetil-komplexek esetében ez a csatolási állandó 1760 és 1870 Hz közé esik. Ez az érték az alkil ligandumok erős *transz* hatását mutatja.

A ligandumcserével létrejött monoalkil származékok ^{31}P-NMR spektrumában mindig két azonos intenzitású jelet kapunk, melyek központi jelei és platina szatellitjei is dubletté hasadnak. Az itt mért $^{2}J(^{31}\mathrm{P_A},^{31}\mathrm{P_B})$ = 23-26 Hz csatolási állandók a foszfor atomok *cisz* helyzetű koordinációjára utalnak. A két különböző foszfor atomhoz rendelhető $^{1}J(^{195}\mathrm{Pt},^{31}\mathrm{P})$ csatolási állandója jelentősen eltér egymástól. A *transz* helyzetben jodo ligandumot tartalmazó foszforokra viszonylag magas (4000 Hz-nél nagyobb) csatolási állandó, míg a *transz* helyzetben metil, vagy alkil származékot tartalmazó foszforokra a már fent megismert alacsony (1600-1700 Hz közötti) csatolási állandók jellemzőek. Abban az esetben, ahol a metil ligandum helyett jód-metil ligandum szerepel (**8** komplex), a ligandum *transz* hatása megnő, ezt igazolja a nagyon alacsony $^{1}J(^{195}\mathrm{Pt},^{31}\mathrm{P})$ = 1612 Hz-es csatolási állandó is. Ugyanezen komplexben a jodo ligandumhoz képest *transz* helyzetű foszforhoz rendelhető $^{1}J(^{195}\mathrm{Pt},^{31}\mathrm{P})$ csatolási állandó megnő.

Az ^{1}H-NMR mérések alapján a COD ligandum difoszfinra való cseréje is egyszerűen nyomon követhető volt. A spektrumban jól látható ugyanis, hogy a kiindulási komplex (Pt(1,5-COD)$(CH_3)_2$) metil jele az eredeti $\delta(CH_3)$ = 0,732 ppm–ről alacsonyabb kémiai eltolódás felé mozdul el, valamint a spektrumban megjelenik a szabad 1,5-COD jele (δ(CH) = 4,8 ppm, $\delta(CH_2)$ = 2,3 ppm). A **3** komplex esetében, ahol a metil ligandumokhoz képest *transz* pozícióban két kémiailag különböző foszfor található, a metil jelek kémiai eltolódása is jelentősen eltér (27. ábra).

A diaril-komplexek ^{31}P-NMR spektrumában szintén egy 1/4/1 intenzitású jelcsoportot láthatunk. A $^{1}J(^{195}Pt,^{31}P)$ csatolási állandók értékei fenil ligandum esetében kisebbek, mint a metil ligandumok esetében megfigyeltek. A 2-tiofenil és a benzil ligandumok esetében azonban nagyobb értékeket kaptunk, ami kisebb *transz* hatásról árulkodik (2. táblázat).



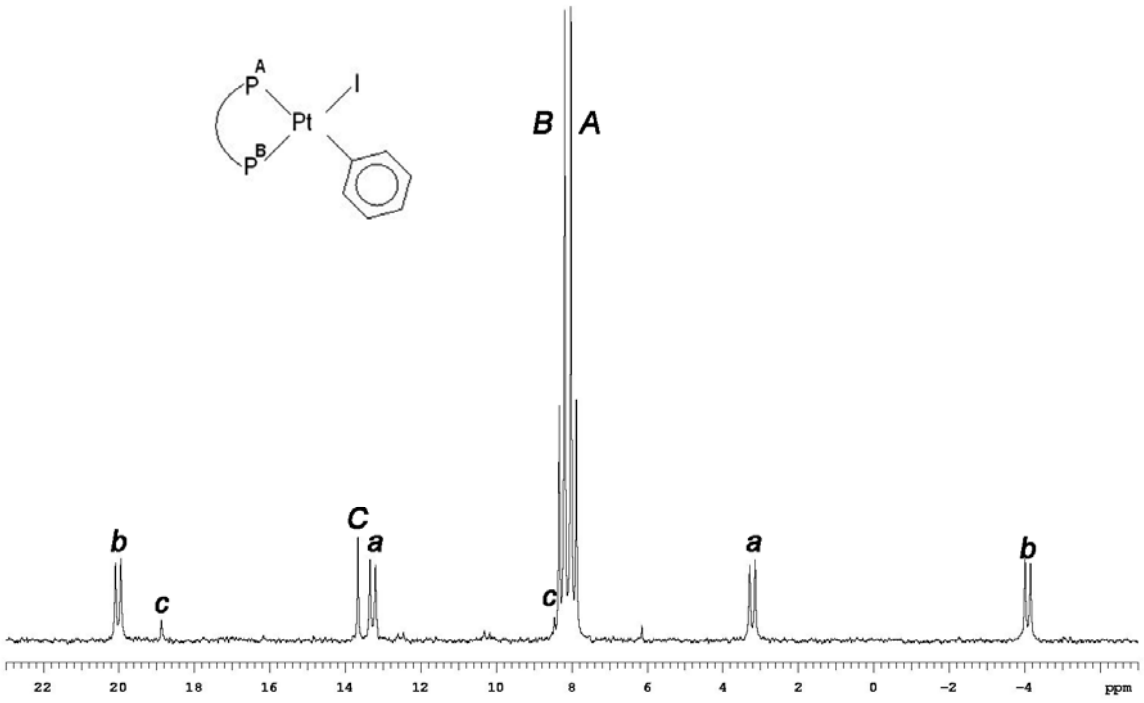
27. ábra: *: Részlet a [Pt(CH$_3$)$_2$(PROPHOS)] komplex ^{1}H-NMR spektrumából*

A monoaril/alkil-komplexek esetében két azonos intenzitású jelet láthatunk a ^{31}P-NMR spektrumban a két különböző kémiai környezetben megtalálható foszfor atomnak megfelelően.

6. táblázat*: A Pt(P-P)R$_2$ és Pt(P-P)RX típusú komplexek ^{31}P-NMR adatai* [a]

Komplex	P-P	R	X	δP_A [b] [ppm]	δP_B [b] [ppm]	$^{1}J(Pt,P_A)$ [Hz]	$^{1}J(Pt,P_B)$ [Hz]	$^{2}J(P_A,P_B)$ [Hz]
11	dppp	Ph	-	-0,5	-	1665	-	-
12	bdpp	Ph	-	13,7	-	1686	-	-
13	bdpp	2-Tioph	-	13,0	-	1973	-	-
14	dppp	Ph	Cl	-2,1	0,8	1529	4112	23
15	dppp	Ph	I	-7,8	-2,7	1577	3921	25
16	dppp	2-Tioph	Cl	-2,1	-1,0	1831	3809	25
17	dppp	2-Tioph	I	-7,7	-4,6	1858	3611	25
18	bdpp	Ph	Cl	12,5	10,2	1567	4089	23
19	bdpp	Ph	I	8,3	7,9	1630	3904	24
20	bdpp	2-Tioph	Cl	12,2	8,7	1857	3792	24
21	bdpp	2-Tioph	I	8,5	6,6	1905	3603	24

[a] A spektrumokat $CDCl_3$ oldószerben vettem fel.
[b] P_A : az aril-ligandummal *transz* helyzetű, P_B: a halogeno-ligandummal *transz* helyzetű foszfor.



28. ábra: *A Pt{(S,S)-BDPP}I(Ph) komplex ^{31}P-NMR spektruma (a központi jeleket nagybetűvel, míg az ezekhez tartozó szatelliteket kisbetűvel jelöltem, a „C ” betű a A Pt{(S,S)-BDPP}(Ph)$_2$ komplexhez tartozik).*

A $^{1}J(^{195}Pt,^{31}P)$ csatolási állandóra itt is igaz, hogy a halogeno ligandumok belépése a *transz* helyzetben aril ligandumot tartalmazó foszforok esetében a csatolási állandó értékét mindig csökkentette. Ez a hatás kloro ligandumok esetében erősebben jelentkezett, mint a jodo származékok esetében. A $^{1}J(^{195}Pt,^{31}P)$ csatolási állandó legnagyobb mértékű csökkenése a benzil-jodo-komplex (**7**) esetében volt megfigyelhető (5. táblázat).

2.2.4. Platina-alkil- és platina-aril-komplexek röntgen krisztallográfiás vizsgálata [117, 118]

A kísérleteink során előállított komplexek közül néhány esetben sikerült a komplex szerkezetét röntgenkrisztallográfiás módszerrel is meghatározni. Ez az eredmény leginkább azon komplexek szempontjából jelentős, amelyekben aszimmetriacentrumot tartalmazó

ligandum van. Ezen komplexek ugyanis aktív katalizátorként szerepelhetnek különböző enantioszelektív homogénkatalitikus reakciókban, melyek esetében a termékek abszolút konfigurációját (a reakció 'sztereokémiáját') meghatározó lépésről elég keveset tudunk. Ehhez nyújthat segítséget az ilyen típusú katalizátor komplexek és a bennük előforduló ligandumok szerkezetének alaposabb ismerete. Az eddigi kutatási eredmények arra utalnak, hogy az aszimmetrikus indukció szempontjából döntő jelentőségű a királis elrendeződésű fenil-csoportok térbeli elhelyezkedésének, a platina-difoszfin kelát-gyűrű szerkezetének pontos ismerete.

Munkánk során három komplex esetében sikerült a röntgen-krisztallográfiás eljáráshoz alkalmas kristályt növesztenünk: a Pt(BDPP)I_2 (**25**)**,** a Pt(BDPP)I(CH_3) (**8**) és a Pt(BDPP)I(Ph) (**19**) komplex esetében. A **8** és **19** komplexek esetében két független molekula található az elemi cellában (**8**-1 és **8**-2, illetve **19**-1 és **19**-2), a **19** jelű komplex esetében ezek mellett még négy független klatrát $CHCl_3$ oldószermolekula is előfordul. A **25** komplex kristályai hármas „molekulacsomagokból"('packing') állnak, melyekben a [Pt(BDPP)I_2] komplex, a CH_2I_2 és a CH_3CN oldószer molekulák vesznek részt, 3:1:1 arányban. A három független [Pt(BDPP)I_2] molekulát **25**-1, **25**-2, **25**-3 számokkal jelöltem. Rendellenes van der Waals kölcsönhatásokat sehol sem lehetett tapasztalni. A három komplex közül a **19** esetében a két konformer nagyon hasonló térszerkezetű, ezért csak a **19**-1 molekula ORTEP diagrammját adtam meg a 29. ábrán. A másik két komplex három lehetséges, egymástól független konformerének ORTEP diagrammját az 31. ábrán adtam meg. A legfontosabb kötési adatokat a 7., 8. és 9. táblázat tartalmazza.

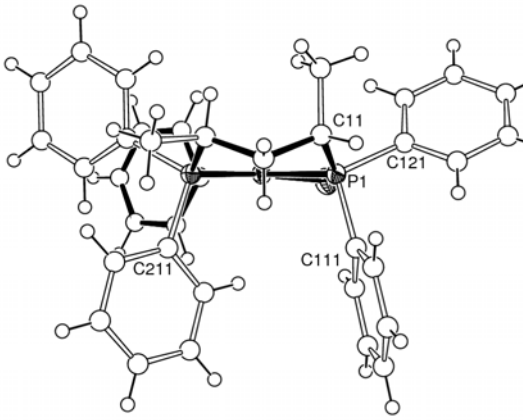
Mind a **8,** mind a **25** komplex esetében a platina atom körüli koordináció síknégyzetes, enyhe tetraéderes torzulással (30. ábra). Ez azt jelenti, hogy az egyik foszforatom és annak *transz* párja (C, illetve I atomok) kissé a platina koordinációs síkja alatt, míg a másik foszfor és *transz* párja kissé a sík felett helyezkedik el. Ez a jelenség szépen nyomon követhető a *transz* P-Pt-Y kötésszögek értékeinek vizsgálatakor (Y = C, illetve I atom), melyek jelentősen eltérnek 180^o-tól (7. és 8. táblázat).

A **19** komplex esetében a platina körüli konfiguráció szintén síknégyzetes, azonban itt egy enyhe pillangó („butterfly", vagy más szóval SF_4-típusú) torzulás figyelhető meg. Ennek eredményeként az egyik P-Pt-Y szög közel esik 180^o-hoz, a másik ezzel szemben jelentősen eltér 180^o-tól, valamint a platina központi atom enyhén a kapcsolódó atomok által kijelölt síknégyzet alatt helyezkedik el (9. táblázat).

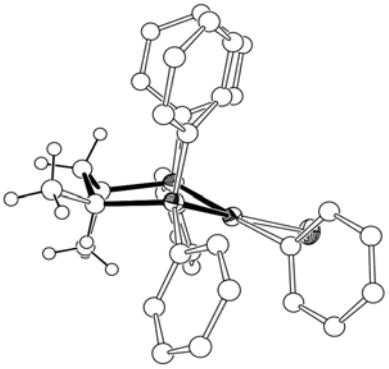
***7. táblázat**: Válogatott kötéshossz (Å) és kötésszög (^{o}) adatok a **25** molekula esetében.*

	25-1 (N= 1, X = 1, Y = 2)	**25-2 (N= 2, X = 3, Y = 4)**	**25-3 (N= 3, X = 5, Y = 6)**
Pt(N)-P(X)	2,263(2)	2,250(2)	2,247(2)
Pt(N)-P(Y)	2,237(2)	2,253(2)	2,246(2)
Pt(N)-I(X)	2,652(1)	2,645(1)	2,638(1)
Pt(N)-I(Y)	2,630(1)	2,670(1)	2,649(1)
P(X)-Pt(N)-P(Y)	95,96(4)	91,86(4)	92,58(5)
I(X)-Pt(N)-I(Y)	87,07(4)	88,06(4)	88,63(5)
P(X)-Pt(N)-I(Y)	169,88(4)	173,36(4)	174,67(5)
I(X)-Pt(N)-P(Y)	175,47(4)	171,11(5)	173,40(5)

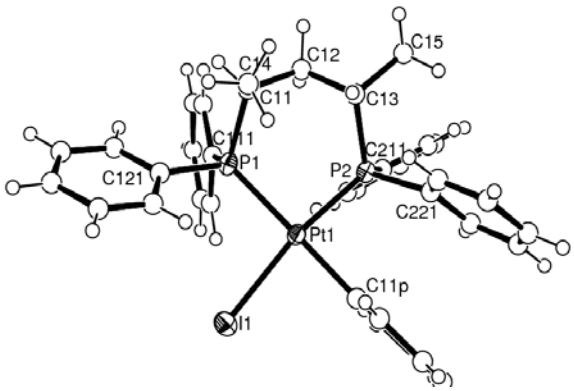
(a)



(b)



(c)



***29. ábra:** Pt{(2S,4S)-BDPP}(Ph)I (**19**) komplex ORTEP diagrammja: (**a**) ldalnézetben a fenil gyűrűk elhelyezkedése látható, (**b**)odalnézet a kelát gyűrű szék konformációját mutatja,míg (**c**) felülnézeti képen a ligandumok síknégyzetesel elhelyezkedését láthatjuk a központi platina fém*

A legtöbb kötéstávolság megfelel az irodalmi adatok között megtalálható átlagértékeknek. Ettől való eltérést csak a platina-fenil (**19** komplex), illetve platina-metil (**8** komplex) kötésekkel *transz* helyzetű platina-foszfor kötéshosszak esetében figyelhetünk meg. Ezen kötéseket a különböző komplexek esetében megvizsgálva megnyúlást tapasztalhatunk, a platina-jód kötéssel szemben lévő platina-foszfor kötésekhez képest (**8** komplex esetében a jóddal *transz* helyzetű platina-foszfor kötések átlaga 2,223 Å, míg a fenil-ligandummal *transz* helyzetű platina-foszfor kötéshosszak átlaga 2,320 Å). Ezek a platina-foszfor kötések jóval alatta maradnak az alkil-ligandumot nem tartalmazó **25** komplexben mért platina-foszfor kötéshosszak átlagának. (A hat független platina-foszfor kötés átlaga: 2,249 Å).

A szerkezetvizsgálatokból levont egyik legfontosabb tapasztalat a BDPP ligandummal képzett platina-BDPP kelát-gyűrű konformációinak sokfélesége volt. Kiderült, hogy bár a ligandum erősen a központi fémhez kötődik és átmeneti disszociációja sem merül fel (’spekta-

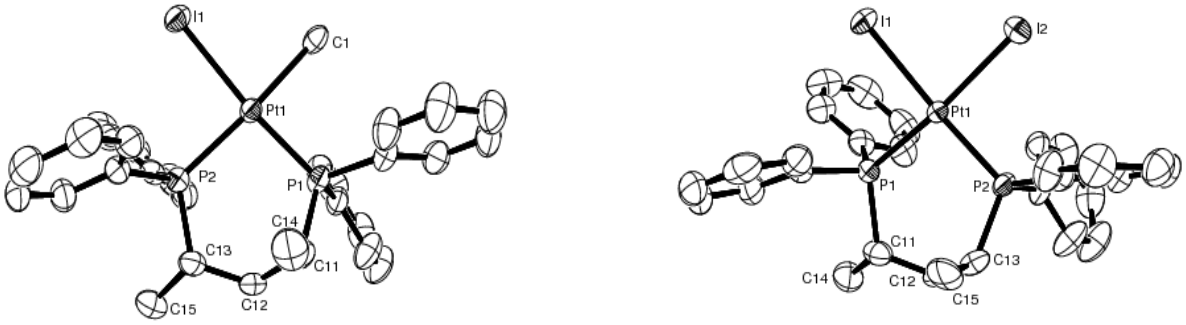
8.táblázat: *Válogatott kötéshossz (Å) és kötésszög (^{o}) adatok a* ***8*** *komplex esetében.*

	8-1 (N= 1, X = 1, Y = 2)	**8-2 (N= 2, X = 3, Y = 4)**
Pt(N)-P(X)	2,217(1)	2,230(1)
Pt(N)-P(Y)	2,323(1)	2,316(1)
Pt(N)-I(N)	2,6706(4)	2,6730(5)
Pt(N)-C(N)	2,222(4)	2,292(4)
P(X)-Pt(N)-P(Y)	95,98(4)	91,65(4)
C(N)-Pt(N)-I(N)	85,91(9)	84,0(1)
P(X)-Pt(N)-I(N)	174,04(4)	172,4(1)
P(Y)-Pt(N)-C(N)	171,37(4)	172,2(1)

tor ligand’), mégis több különböző konformációja létezik. Ezen konformációk alakja, és ennek következtében a térben nagy helyet foglaló *P*-szubsztituensek (a vizsgált komplexeknél minden esetben fenil gyűrűk) elhelyezkedése jelentősen eltérhet egymástól. Feltételezhetjük tehát, hogy oldatban ez a konformációs többszínűség még inkább jelen van, és ez eredményezi a több szerkezetileg különböző molekulát az elemi cellában.

Jelen esetben a három kristály esetében négy különböző szerkezetet sikerült azonosítani (**A, B, C** és **D**). **A** esetben a metallaciklus boríték konformációjáról van szó,

melyben egy axiális, egy equatoriális és két biszektoriális („bisectional”) elhelyezkedésű fenil gyűrű van (**8-**1 és **25**-1 molekulák, melyek a P-Pt-P sík körüli kétszeres (’two-fold’) rotáció-

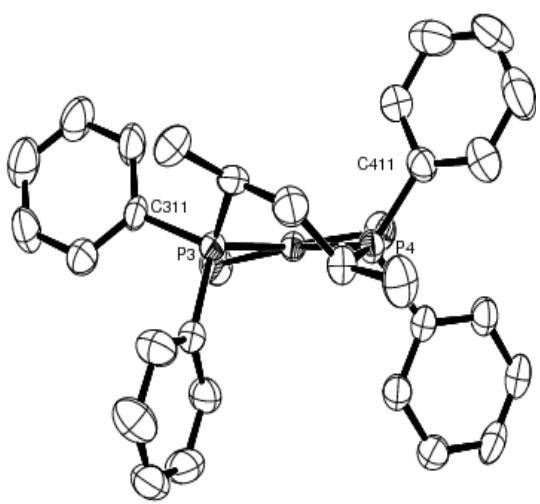


(a) **(b)**

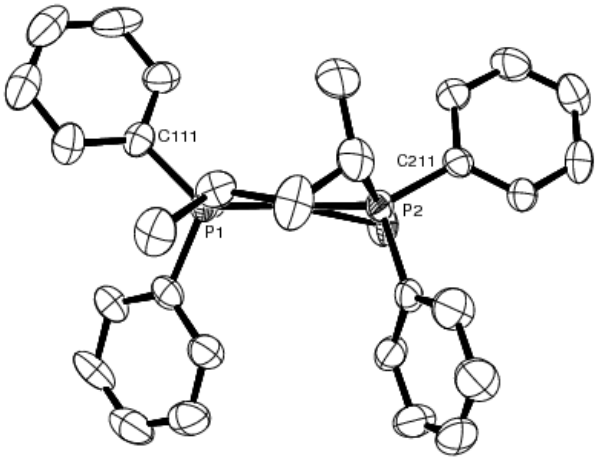
30. ábra: *Pt{(2S,4S)-BDPP}(Me)I (**8**) (a), és Pt{(2S,4S)-BDPP}I_2 (**25**) (b) komplexek ORTEP3 diagrammja. (Felülnézetből látható a platina síknégyzetes koordinációs síkja.)*

val átalakíthatók egymásba). **B** esetben egy kád/csavart-kád konformációról van szó, melyben egy biszektoriális, egy ekvatoriális és két axiális fenil-csoport található (**8-**2 és **25**-2 molekulák). **C** esetben egy δ-ferde-kád („δ-skew-boat”) konformációt figyelhetünk meg, két ekvatoriális és két axiális fenil-csoporttal (**25**-3 molekula) (31. ábra). A **D** esetben fellépő konformáció a fenil-komplexnél (**19**) figyelhető meg. Itt külön ki kell emelni a fémhez koordinálódott fenil gyűrű helyzetét, amely megközelítőleg merőleges a fém koordinációs síkjára (átlagértéke a két független molekulából 86,5^o). Ez az elhelyezkedés valamennyire csökkenti a zsúfoltságot a fém koordinációs síkjában, amit a *cisz* L-Pt-Ph kötés 85,1^o-os szöge is mutat. Ez a tény valamelyest befolyással van a BDPP ligandum fenil-csoportjaira is, melyeknek a fémhez koordinálódott fenilhez képest lap-lap („face to face”) állásban kell elhelyezkedniük. Ennek eredményeként itt egy olyan szék konformációt figyelhetünk meg, melyben a nagyméretű *P*-, és kisméretű *C*-ligandumok egyenletesen ’oszlanak el’ az axiális (két fenil, egy metil) és ekvatoriális (két fenil, egy metil) pozíciók mentén.

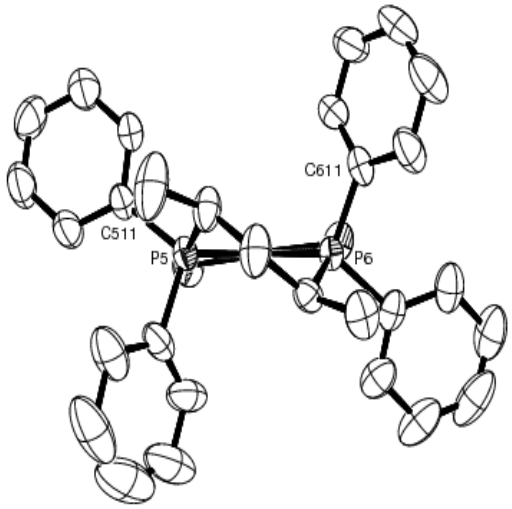
A platina körüli kötésszögek erősen függnek a Pt-BDPP kelátgyűrű konformációjától. Az axiális helyzetű metil-csoportot tartalmazó konformációk (boríték („envelop”), csavart szék („twist-chair”), szék („chair”)) nagyobb P-Pt-P kötésszöget igényelnek (94-95^o), mint azok, amelyekben mindkét metil-csoport ekvatoriális elhelyezkedésű (91-92^o).



(a)



(b)



(c)

31. ábra : *Pt{(2S,4S)-BDPP}(Me)I (**8**) és Pt{(2S,4S)-BDPP}I_2 (**25**) komplexek metallaciklusának különböző konformerei:*
(a) *konformer **25**-1-es és **8**-1-es molekulákra **(b)** konformer **25**-2-es és **8**-2- es molekulákra, **(c)** pedig **25**-3-as molekulára jellemző.*

***9. táblázat**: Válogatott kötéshossz (Å) és kötésszög (^{o}) adatok a **19** molekula esetében.*

	19-1 (N= 1, X = 1, Y = 2)	**19-2 (N= 2, X = 3, Y = 4)**
Pt(N)-P(X)	2,331(1)	2,331(1)
Pt(N)-P(Y)	2,246(1)	2,247(1)
Pt(N)-I(N)	2,659(1)	2,657(1)
Pt(N)-C(11P)	2,063(5)	2,051(4)
P(X)-Pt(N)-P(Y)	95,20(4)	95,99(4)
C(N1P)-Pt(N)-I(N)	85,54(15)	85,4(1)
P(X)-Pt(N)-I(N)	93,97(3)	94,04(3)
P(Y)-Pt(N)-I(N)	169,99(3)	169,14(3)
C(N1P)-Pt(N)-P(Y)	85,1(1)	84,3(1)
C(N1P)-Pt(N)-P(X)	177,9(1)	176,7(1)
C(N2P)-C(N1P)-Pt(N)	120,1(4)	122,8(4)
C(N6P)-C(N1P)-Pt(N)	121,9(4)	121,0(3)
C(X11)-P(X)-Pt(N)	111,3(1)	119,8(1)
C(X21)-P(X)-Pt(N)	120,1(1)	110,8(1)
C(N1)-P(X)-Pt(N)	114,0(1)	114,6(1)

Összefoglalva tehát megállapíthatjuk, hogy a hattagú metallaciklus meglehetősen flexibilis. A csavart („skew”) konformációk kedvezményezettek, tehát a metil-csoportok ekvatoriális pozíciója — bár termodinamikai szempontból nem jelentős mértékben stabilizált módon — kedvezményezettek. A gyűrű konformáció jelentős hatással van a P-Pt-P kötésszögre. (A királis ligandum a katalitikus intermedierekben különböző Pt-ligandum (vizsgálatainkban kizárólag Pt-BDPP) konformereket eredményez, melyek valószínűleg kontrollálják az alkén beékelődésének sztereokémiáját, s ezzel hatással lehet a képződő enantiomerek arányára is.)

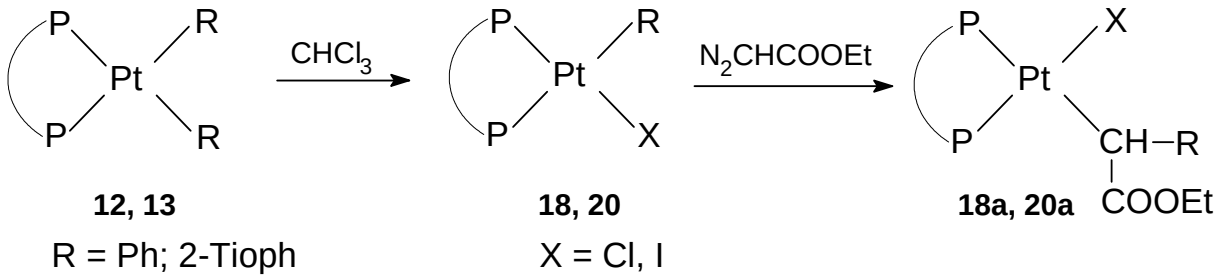
A fentieket röviden összefoglalva megállapítható, hogy irodalomban leírt módszerek alapján sikeresen állítottam elő a Pt(PP)(alkil/aril)$_2$ valamint a Pt(PP)X(alkil/aril) típusú komplexeket, melyek szerkezetét ^{1}H, illetve ^{31}P-NMR spektroszkópia alapján azonosítottam. Ezen komplexek kiindulási vegyületként szerepeltek további munkámban, ahol a szén-

monoxid és az etil-diazoacetát Pt-szén kötésbe történő beékelődését vizsgáltam. Újfajta ligandumcserés eljárás során sikerült a Pt{(S,S)-BDPP}I(R) komplexet előállítani, majd ennek szerkezetét röntgenkrisztallográfiás módszerekkel meghatározni.

2.3. Beékelődési reakciók platina-komplexekkel.

2.3.1. Karbén beékelődési reakciójának vizsgálata.[118]

Munkám ezen részében etil-diazoacetátból *'in situ'* előállított karbén beékelődési reakcióit vizsgáltam különböző platina-aril-komplexek esetében. Kiindulási vegyületként dialkil (Pt((BDPP)$CH_3)_2$ (**2**)), illetve diaril (Pt(BDPP)(2-Tioph)$_2$ (**13**), Pt(BDPP)Ph_2 (**12**)) vegyületeket alkalmaztam. Megállapítottam, hogy halogéntartalmú oldószerek (kloroform, diklórmetán) alkalmazása esetén beékelődési reakció csupán a fenti komplexek oldószerrel való reakciója után játszódik le. Ekkor ugyanis monohalogeno-(kloro) komplex intermedier keletkezik, amely reagál az *'in situ'* generált karbénnel: a platina-alkil/aril kötésbe történő beékelődési reakció figyelhető meg. A platina-halogén kötésbe történő beékelődési reakciót nem tapasztaltam (32. ábra).



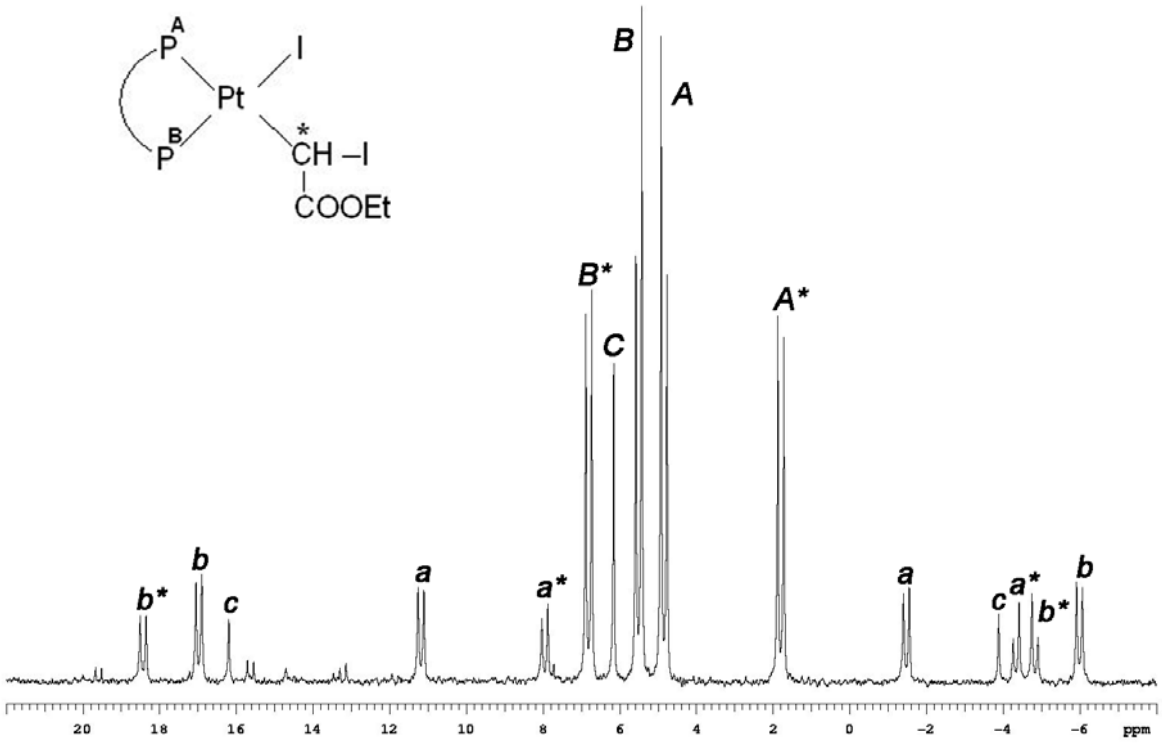
32. ábra: *Diaril vegyületek reakciója kloroformban etil-diazoacetáttal.*

Amennyiben a kísérletek során halogénmentes oldószert alkalmaztam, a fenti fémorganikus-komplexek etil-diazoacetáttal nem léptek reakcióba.

A további kísérletekben Pt(difoszfin)X(aril) típusú komplexeket (**14-21**) reagáltattam etil-diazoacetáttal kloroform oldószert alkalmazva. A reakció során képződött termékeket ^{1}H- és ^{31}P-NMR segítségével vizsgáltam (10. táblázat).

A mások által már részletesen tanulmányozott platina-metil-komplexektől (Pt(difoszfin)XMe) eltérően [110], az etil-diazoacetát az általunk alkalmazott kiindulási komplexekben kizárólag a platina-aril kötésbe ékelődött be, melynek eredményeként a **14a-**

21a komplexeket kaptuk termékként. A :$CHCOOC_2H_5$ részlet platina-halogén kötésbe történő belépését csak abban az esetben figyeltem meg, amikor mellékreakciók során Pt(difoszfin)X_2 típusú komplex (**22-25**) képződött.



33. ábra: *Pt{(S,S)-BDPP}I{CH(I)$COOC_2H_5$}(**25a**) komplex ^{31}P-NMR spektruma (A központi jeleket nagybetűvel, míg az ezekhez tartozó szatelliteket kisbetűvel jelöltem. A „c" betűvel jelölt szingulettek a Pt{(S,S)-BDPP}I_2 komplexhez tartoznak. A beékelődés során keletkező két diasztereomert csillaggal ellátott, ill. csillag nélküli betűkkel jelöltem.)*

10. táblázat *: Pt(P-P){CH(R)COOEt}X típusú komplexek ^{31}P-NMR adatai* [a]

Komplex	P-P	R	X	δP_A [b] [ppm]	δP_B [b] [ppm]	$^1J(Pt,P_A)$ [Hz]	$^1J(Pt,P_B)$ [Hz]	$^2J(P_A,P_B)$ [Hz]
14a	DPPP	Ph	Cl	-2,4	0,1	1892	4071	27,0
15a	DPPP	Ph	I	-10,6	-5,6	1890	3902	26,4
16a	DPPP	2-Tioph	Cl	-3,1	0,4	1962	4023	26,7
17a	DPPP	2-Tioph	I	-4,1	-0,6	2004	3895	27,4
18a [c]	BDPP	Ph	Cl	12,3	15,7	1905	4153	26,4
				10,2	13,3	1878	4106	26,8
19a [c]	BDPP	Ph	I	5,7	12,2	1917	4013	25,7
				5,1	9,7	1921	3921	25,0
20a [c]	BDPP	2-Tioph	Cl	10,0	14,6	1939	4085	26,8
				10,7	12,6	1963	4038	26,4
21a [c]	BDPP	2-Tioph	I	5,9	9,5	2014	3873	24,0
				4,1	11,0	1984	3940	29,6

[a] A spektrumok felvétele $CDCl_3$ oldószerben, 30^{o}C-on történt.

[b] P_A : az aril-ligandummal *transz* helyzetű, P_B: a halogeno-ligandummal *transz* helyzetű foszfor.

[c] Minden esetben két diasztereomer komplex volt megfigyelhető, az optikailag aktív (*S,S*)-BDPP ligandumnak és az újonnan keletkezett *C*-aszimmetriacentrumnak köszönhetően.

Ezen komplexek minden esetben *'in situ'* álltak elő a reakcióelegyben, képződésük erősen függött a reakciókörülményektől. Fontos megemlítenem azt is, hogy minden esetben kizárólag egy karbén beékelődését, a 'monoinzertált' Pt(difoszfin)X($CHXCOOC_2H_5$) (**22a-25a**) termékek képződését tapasztaltam (11. táblázat, 33., 34. ábra).

11. táblázat *: $Pt(P\text{-}P)X_2$ típusú komplexek, és beékelődési termékeinek ($Pt(P\text{-}P)(R)X$) ^{31}P-NMR adatai* [a]

Komplex	P-P	R	X	δP_A [b] [ppm]	δP_B [b] [ppm]	$^1J(Pt,P_A)$ [Hz]	$^1J(Pt,P_B)$ [Hz]	$^2J(P_A,P_B)$ [Hz]
22[d]	DPPP	-	Cl	-	-4,5	-	3407	-
23[d]	DPPP	-	I	-	-9,3	-	3208	-
24[d]	BDPP	-	Cl	-	7,5	-	3408	-
25[d]	BDPP	-	I	-	6,1	-	3250	-
22a	DPPP	CH(Cl)COOEt	Cl	-4,3	-0,2	1922	3908	27,5
23a	DPPP	CH(I)COOEt	I	-12,8	-7,8	1984	3713	26,2
24a [c]	BDPP	CH(Cl)COOEt	Cl	8,3	12,5	1903	3960	27,0
				9,7	11,8	1952	3923	26,4
25a [c]	BDPP	CH(I)COOEt	I	4,8	5,5	2050	3718	25,0
				1,8	6,8	1990	3765	25,3

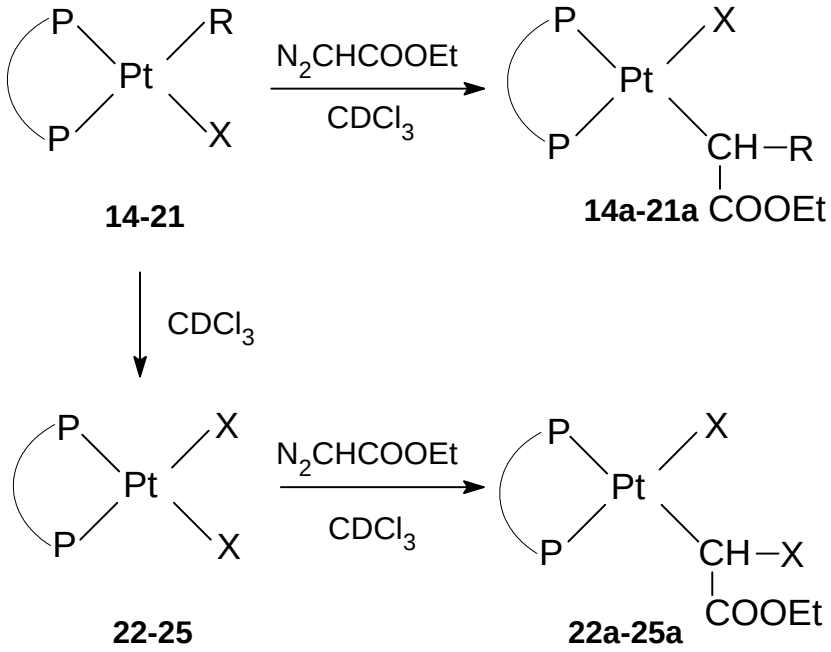
[a] A spektrumok felvétele $CDCl_3$ oldószerben, 30°C-on történt.

[b] P_A : az aril-ligandummal *transz* helyzetű, P_B: a halogeno-ligandummal *transz* helyzetű foszfor.

[c] Minden esetben két diasztereomer komplex volt megfigyelhető, az optikailag aktív (*S,S*)-BDPP ligandumnak, és az újonnan keletkezett *C*-aszimmetriacentrumnak köszönhetően.

[d] [113]-as irodalom alapján

Általánosságban megállapítható volt, hogy a hosszabb reakcióidő a dihalogeno komplex képződésének kedvezett, ebből fakadóan tehát nagyobb arányban álltak elő az α-halogeno-alkil típusú inzerciós termékek is (**22a-25a**) (12. táblázat, 2., 6., 12., 14., 16. kísérlet). Hasonló eredményt tapasztaltam abban az esetben is, amikor a hozzáadott etil-diazo-acetát mennyiségét növeltem (12. táblázat, 3., 5., 9. kísérlet).



34. ábra: *Etil-diazoacetát inzerciója platina-aril, valamint platina-halogén kötésbe, a Pt(P-P)(X)(R) típusú komplexek esetében (P-P = DPPP, BDPP; X = Cl, I; R = Ph, 2-Tioph).*

Jodo-fenil-komplexek (**15, 19**) esetében a várt inzerciós származékok mellett, tehát a Pt(DPPP)I{CH(Ph)$COOC_2H_5$} (**15a**) és a Pt(BDPP)I{CH(Ph)$COOC_2H_5$} (**19a**) komplexeken kívül még ezen komplexek kloro analógjai is megfigyelhetőek voltak. Az itt lejátszódott kloro-jodo ligandumcserét más esetekben is megfigyeltem, kloroform oldószer alkalmazása esetében (2.2.2.-es fejezet).

A reakció lejátszódását befolyásoló tényezők közül nem a koordinálódott difoszfin, hanem sokkal inkább az aril ligandum minősége tűnik meghatározónak. Például kloro-fenil-komplexek esetében (**14, 18**), ahol a komplexek csak a difoszfin ligandumban különböznek egymástól, nagyon hasonló kemoszelektivitás értékeket kaptam (vö.12. táblázat 1. és 11. kísérleteket), azaz Pt-X kötésbe történő beékelődést nem tapasztaltam. Ugyanez a viselkedés figyelhető meg a jodo-fenil ligandumokat tartalmazó komplexek (**15, 19**) esetében is (vö.: 12. táblázat 4. és 13. kísérleteket). Ugyanakkor a 2-tiofenil ligandum jelenléte (**16, 17**) elősegíti a megfelelő dihalogeno komplexek (**22, 23**) képződését, és ily módon növeli a Pt-halogén kötésbe történő inzerció mértékét.

Abban az esetben, amikor királis difoszfint [(*S,S*)-BDPP] használtam ligandumként (**18-21**), az *'in situ'* képződő karbén Pt-aril, illetve Pt-halogén kötésbe történő inzerciójából diasztereomerek keveréke képződött (12. táblázat).

12. táblázat *: Etil-diazoacetát beékelődése Pt-aril, illetve Pt-halogén kötésbe a Pt(P-P)(R)X típusú komplexek esetében* ***(14-21)*** [a]

Kísérlet	Komplex	Hőmérséklet [°C]	Reakció idő [h]	Reakció elegy összetétele [%][b]			
				Pt(P-P)X{CH(R)COOEt}	**Pt(P-P)X{CH(R)COOEt}**	**Pt(P-P)X_2**	**egyéb termék**
1	**14**	50	96	86 (**14a**)	-	8 (**22**)	6 (**14**)
2	**14**	50	168	74 (**14a**)	-	23 (**22**)	3 (**14**)
3	**14**[e]	50	96	58 (**14a**)	22 (**22a**)	6 (**22**)	14[g]
4	**15**	50	1	56 (**15a**) + 13 (**14a**)	-	8 (**23**)	23 (**15**)
5	**15**[e]	50	2	32 (**15a**) + 16 (**14a**)	25 (**23a**)	22 (**23**)	5 (**15**)
6	**15**	20	24	55 (**15a**) + 18 (**14a**)	12 (**23a**)	15 (**23**)	-
7	**16**	50	24	46 (**16a**)	16 (**22a**)	10 (**22**)	28[g]
8	**17**	50	5	20 (**17a**)	54 (**23a**)	26 (**23**)	-
9	**17**[e]	50	2	27 (**17a**)	56 (**23a**)	2 (**23**)	15[d]
10	**17**[f]	50	0,5	15 (**17a**)	50 (**23a**)	2 (**23**)	13 +20[d]
11	**18**	50	1	47 + 12 (**18a**)[c] (80/20)	-	8(**24**)	33 (**18**)
12	**18**	20	4 hét	45 + 13 (**18a**)[c] (78/22)	-	42 (**24**)	-
13	**19**	50	1	22 + 39 (**19a**)[c] (36/64) 13 + 11 (**18a**)[c] (54/46)	-	15 (**25**)	-
14	**19**	20	4 hét	-	19 + 32[c] (**25a**)	49 (**25**)	-
15	**20**	50	1	40 + 12 (**20a**)[c] (77/23)	-	13 (**24**)	35 (**20**)
16	**20**	20	2 hét	-	24 (**24a**)	76 (**24**)	-
17	**21**	50	24 h	44 + 33 (**21a**)[c] (57/43)	21 + 44 (**25a**)[c]	6 (**25**)	-
18	**21**	20	2 hét	-	14 + 7 (**25a**)[c]	27 (**25**)	15 + 26[d]

[a] A spektrumok felvétele $CDCl_3$ oldószerben, 30°C-on történt. A Pt/diazo-acetát arány 1/1 volt.

[b] A meghatározás ^{31}P-NMR alapján történt.

[c] Diasztereomerek (zárójelben a diasztereomerek aránya található)

[d] Nem azonosított termékek.

[e] További egy ekvivalens etil-diazoacetátot adtunk az elegyhez.

[f] További két ekvivalens etil-diazoacetátot adtunk az elegyhez.

[g] 'in situ' NMR adatok alapján (-1,3 ppm, ^1J(Pt,P) = 1669 Hz; 1,9 ppm, ^1J(Pt,P) = 4218 Hz, ^2J(P,P) = 26,6 Hz) valószínűleg a Pt(DPPP)Cl($CDCl_2$) komplex.

A kloro-komplexek esetében sokkal nagyobb diasztereoszelektivitást tapasztaltam, mint a megfelelő jodo-származékok vizsgálata során. Például a Pt(BDPP)(Cl)(Ph) (**18)** komplexet használva kiindulási komplexként, 50^{o}C-on, illetve 20^{o}C-on végezve a kísérletet (12. táblázat, 11. és 12. kísérlet), a diasztereomerek aránya 47/12, illetve 45/13. (Százalékos értékben kifejezve ez 80, illetve 78%-os diasztereoszelektivitást jelent). Ugyanezt a kísérletet a megfelelő jodo származékkal elvégezve (**19**) csupán 36%-os diasztereoszelektivitást tapasztaltam (13. kísérlet). Amennyiben a reakciót alacsonyabb hőmérsékleten és hosszabb reakcióidővel végeztem (14. kísérlet), kizárólag olyan termékeket kaptam, ahol a karbén a Pt-jód kötésbe ékelődött be (**25a**); az itt megfigyelhető diasztereoszelektivitás 63% volt. Hasonlóan magas diasztereoszelektivitás érték (77%) volt megfigyelhető a kloro-2-tiofenil-komplex (**20**) esetében is (15. kísérlet). Amint azt már a fentiekben említettem, tiofenil ligandum esetében hosszú reakcióidő és alacsony hőmérséklet mellett a dihalogeno-komplex (**24**) képződése a kedvezményezett, melynek következtében termékként kizárólag az utóbbi komplex beékelődési termékét (**24a**) kaptam (16. kísérlet).

A hasonló típusú platina-metil-komplexekkel végzett aszimmetrikus karbén inzerciós kísérletek eredményei alapján [109,110] feltételezhető, hogy a platina-fenil-komplexek esetében is nagyobb diasztereoszelektivitás érhető el, ha ligandumként diaril-vázas vegyületet alkalmazunk. Ilyen származékok lehetnének a BINAP, illetve BIPHEP ligandumokkal alkotott komplexek.

2.3.2. A karbén beékelődési reakciók termékeinek NMR vizsgálata. [118]

A DPPP, illetve BDPP ligandumokat tartalmazó inzerciós termékek ^{31}P-NMR spektrumában két dublett látható, amely megfelel egy AX típusú spinrendszernek. A dubletteken jelentkező $^{2}J_{cisz}$(P,P) csatolási állandók értéke 25-30 Hz közé esik. A jelek mindegyikén megfigyelhetők a platina szatellitek. Ez a tény bizonyítja, hogy a foszfor donor atomok a központi platinához kapcsolódnak. A kloro, illetve jodo ligandumokkal *transz* helyzetben lévő foszforokon megfigyelhető ^{1}J(^{31}P, ^{195}Pt) csatolási állandók értéke 4000-4150 Hz, illetve 3900-4000 Hz közé esik (10. táblázat).

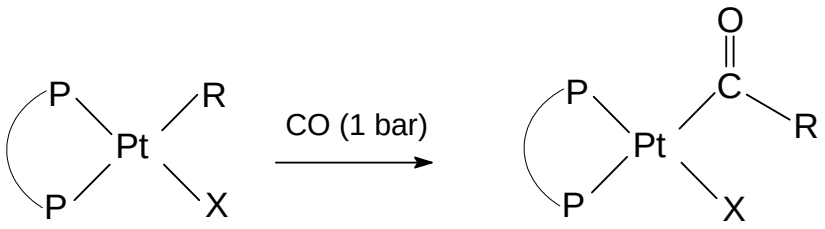
A karbén beékelődés által létrejött, α-helyzetben aszimmetriacentrumot tartalmazó aril ligandum jelenlétére is következtethetünk a ^{1}J(^{31}P, ^{195}Pt) csatolási állandó értékének megváltozásából. Például a halogénnel *transz* helyzetben lévő foszfor ^{1}J(^{31}P, ^{195}Pt) csatolási állandója körülbelül 200 Hz-el nő a beékelődés következtében. Kivételt ez alól csak a Pt(DPPP)Cl{CH(Ph)COOEt} (**14a**) és a Pt(DPPP)I{CH(Ph)COOEt} (**15a**) komplexek

képeznek**.** Ugyanígy növekszik az aril-csoporttal *transz* helyzetű foszfor $^{1}J(^{31}P, ^{195}Pt)$ csatolási állandója.

A Pt(PP)X(CHXCOOEt) (**22a-25a)** komplexek ^{31}P-NMR spektrumában hasonló típusú jelcsoportokat figyelhetünk meg, mint a Pt(PP)X(CHRCOOEt) (**14a-21a)** vegyületek esetében. A Pt(PP)X_2 komplexek (**22-25**) esetében a platina-halogén kötésbe történő beékelődés egyértelműen jelentkezik a spektrumban, hiszen egy jelcsoport helyett ilyenkor két jelcsoport jelenik meg, a két kémiailag különböző környezetben lévő foszfornak megfelelően. Mivel a két foszfor csatol egymással, a jelek dubletté hasadnak, ahol a $^{2}J_{cisz}$(P,P) csatolási állandók értéke 25-28 Hz közé esik. Ezen kívül itt is megfigyelhető a halogénnel *transz* helyzetben lévő foszfor atom esetében a $^{1}J(^{31}P, ^{195}Pt)$ csatolási állandó jelentős, körülbelül 500 Hz értékkel való megnövekedése (11. táblázat).

2.3.3. Szén-monoxid beékelődési reakciójának vizsgálata [119]

Munkám ezen részében a szén-monoxid fenti komplexek platina-aril kötésébe történő inzercióját vizsgáltam. Kiindulási komplexként Pt(DPPP)(X)(Ar) típusú komplexeket alkalmaztam (ahol X = Cl, Ar = Ph **14;** X = I, Ar = Ph **15**; X = Cl, Ar = 2-Tioph **16 ;** X = I , Ar = 2-Tioph **17**), majd ezeket különböző nyomáson reagáltattam szén-monoxiddal. Minden esetben várakozásunknak megfelelően kemospecifikus reakcióban a Pt-acil-komplex (**14b-17b)** állt elő (35. ábra), azaz a platina-halogén kötésbe történő szén-monoxid beékelődés nyomokban sem volt megfigyelhető.



14-17 **14b-17b**

	R	X
14, 14b	Ph	Cl
15, 15b	Ph	I
16, 16b	2-Tioph	Cl
17, 17b	2-Tioph	I

35. ábra**: Platina-acil-komplexek kialakulása (**14b-17b)

Megfigyeltem, hogy a beékelődés mértéke erősen függött az aril ligandum típusától (13. táblázat). A fenil-komplexek sokkal reakcióképesebbeknek bizonyultak szén-

monoxiddal szemben, mint a 2-tiofenil-komplexek (vö.: 13. táblázat 1. és 3., illetve 4. és 7. kísérleteket). Míg a kiindulási fenil-komplexek (**14, 15**) pár órán belül csaknem teljesen átalakultak a megfelelő benzoil-komplexszé (**14b, 15b**), addig ugyanennyi idő alatt a 2-tiofenil-komplexekből (**16, 17**) képződő acil-komplexek aránya alig érte el a 12-16 %-ot (lásd: 13. táblázat 3., 7. kísérletek).

***13. táblázat** : Pt(DPPP)X(Ar) típusú komplexek reakciója szén-monoxiddal* [a]

Kísérlet	Komplex	Reakció idő [nap]	p(CO) [bar]	Reakció elegy összetétele [%] [b]		
				Pt(DPPP)XAr	Pt(DPPP)X(COAr)	$Pt(DPPP)X_2$
1	**15**	15 min	1	79 (**15**)	21 (**15b**)	0
2	**15**	6	1	0 (**15**)	100 (**15b**)	0
3	**17**	3	1	80 (**17**)	16 (**17b**)	4
4	**14**	0,5	1	68 (**14**)	24 (**14b**)	8
5	**14**	3	1	19 (**14**)	68 (**14b**)	13
6	**14**	0,5	30	0 (**14**)	80 (**14b**)	20
7	**16**	7	1	80 (**16**)	12 (**16b**)	8
8	**16**	7	30	13 (**16**)	49 (**16b**)	38

[a] A spektrumok felvétele $CDCl_3$ oldószerben, 30°C-on, szén-monoxid atmoszféra alatt történt.
[b] A meghatározás ^{31}P-NMR alapján történt.

A halogeno ligandum változtatása szintén hatással van az acil-komplex kialakulásának mértékére. Összehasonlítva a fenil-kloro-(**14**) és fenil-jodo-komplexeket (**15**), azt láthatjuk, hogy hasonló konverzió eléréséhez az egyik komplex esetében 12 órára, míg a másik esetében 15 percre volt szükség (vö.: 13. táblázat, 1. és 4. kísérlet). A jodo-komplexek esetében tehát általában nagyobb aktivitást figyeltem meg. Hasonló konverzió viszonyokat tapasztaltam a 2-tiofenil-kloro (**16)**, illetve a 2-tiofenil-jodo (**17**) származékok esetében is, ahol szintén a jodo-komplex bizonyult aktívabbnak (vö.: 13. táblázat, 3. és 7. kísérlet).

Jelentős mértékben fokozható az acil-komplex kialakulása a szén-monoxid gáz nyomásának növelésével is (vö.: 13. táblázat 6., és 8. kísérletek). 30 bar nyomást alkalmazva, a konverzióra vonatkozóan a fentiekben leírt tendencia volt megfigyelhető, azaz a fenil származékok sokkal nagyobb reakcióképességet mutattak.

Fontos megemlíteni azt is, hogy a Pt(BDPP)I(Ph) (**15)** komplex kivételével minden esetben megfigyelhető volt a Pt(DPPP)X_2 komplex mint bomlástermék megjelenése. Ez a folyamat a **16**. komplex esetében volt a legnagyobb mértékű, nagy szén-monoxid nyomáson és hosszú reakcióidő esetében (8. kísérlet).

2.3.4. A szén-monoxid beékelődési reakciók termékeinek NMR vizsgálata [119]

A szén-monoxid beékelődése, azaz a megfelelő acil-komplex megjelenése látványosan nyomon követhető volt mind ^{31}P-, mind ^{13}C-NMR segítségével. A platinához kapcsolódó foszfor atomon megjelenő $^{1}J(^{31}P, ^{195}Pt)$ csatolási állandó értéke *transz* halogén esetében 4100-4300 Hz volt, míg az acil-csoporttal *transz* helyzetben elhelyezkedő foszforra 1400-1500 Hz-es csatolási állandók voltak jellemzőek. A különböző kémiai környezetben lévő *cisz*-helyzetű foszforok szintén csatolnak egymással, az így kapott csatolási állandó értéke 28-30 Hz (14. táblázat, 36. ábra).

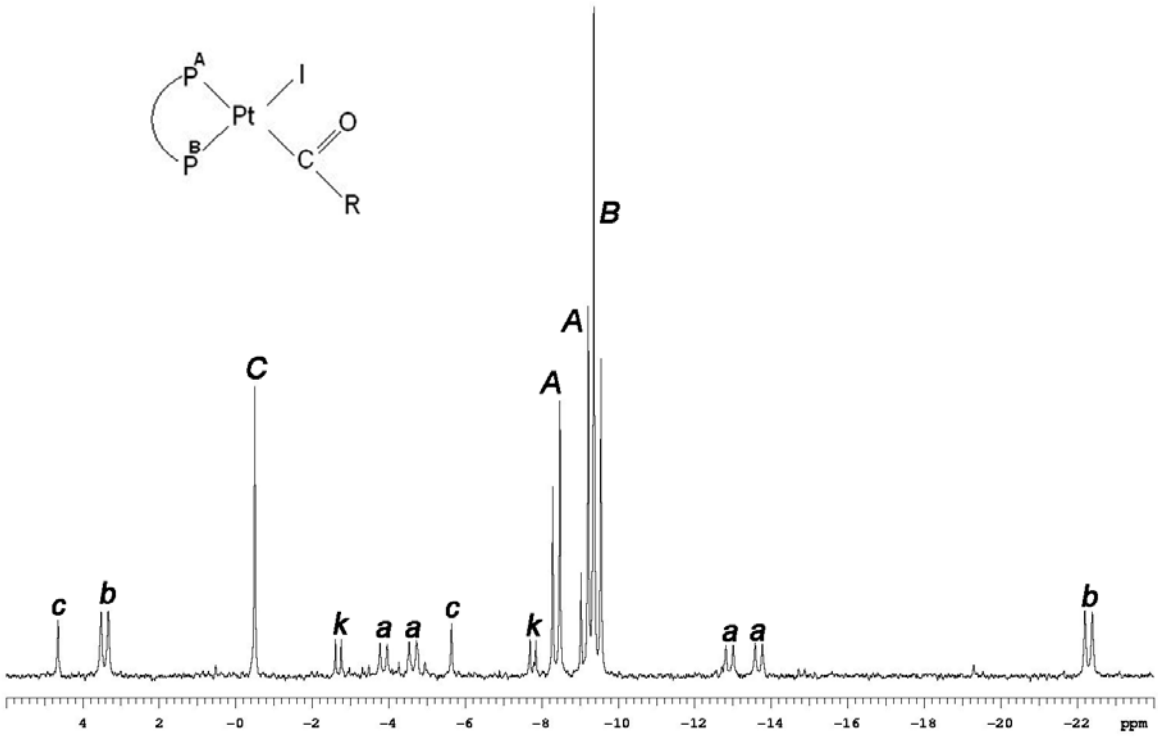
***14. táblázat** : Pt(DPPP)X(COAr) típusú komplexek ^{31}P-, illetve ^{13}C-NMR adatai [a].*

Komplex	**^{31}P-NMR[b]**					**^{13}C-NMR[b] (válogatott adatok)**			
	δP_A [ppm]	$^{1}J(Pt,P_A)$ [Hz]	δP_B [ppm]	$^{1}J(Pt,P_B)$ [Hz]	$^{2}J(P_A,P_B)$ [Hz]	$\delta^{13}C$ [ppm]	$^{1}J(Pt,^{13}C)$ [Hz]	$^{2}J(P_A,^{13}C)$ [Hz]	$^{2}J(P_B,^{13}C)$ [Hz]
14b	-3,7	1400	-4,8	4289	28,5	235,0	762	126,0	2,4
15b	-8,7	1463	-9,4-	4164	30,4	234,0	719	120,3	n.d.
16b	-4,4	1480	-4,7-	4220	28,5-	[c]			
17b	-9,5	1493	-9,3-	4080	-30,4	224,1	724	138,0	n.d.

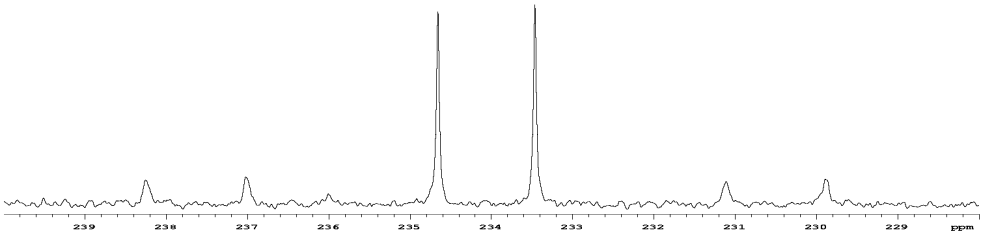
[a] A spektrumokat $CDCl_3$ oldószerben, 30°C-on, ^{13}C-izotóppal jelölt szén-monoxidot használva vettem fel.

[b] P_A : az acil-ligandummal *transz* helyzetű, P_B: a halogeno-ligandummal *transz* helyzetű foszfor.

[c] A ^{13}C-NMR-ben csak gyenge jelek láthatók, a ^{13}C-izotóppal nem-jelölt CO használata miatt.



36. ábra: *PtDPPPI(^{13}COPh) komplex ^{31}P-NMR spektruma (A központi jeleket nagybetűvel, míg az ezekhez tartozó szatelliteket kisbetűvel jelöltem. A „c" betűvel jelölt szingulettek a $PtDPPPI_2$ komplexhez tartoznak, míg „k" betűvel a kiindulási komplex központi jeleit jelöltem).*



37. ábra: *PtDPPPI(^{13}COPh) komplex^{13}C-NMR spektrumának részlete*

Amennyiben a kísérletben ^{13}C-izotóppal jelölt szén-monoxidot alkalmaztunk, az acil-komplex kialakulása a szén spektrumban is egyszerűen nyomon követhető volt. A platinához kapcsolódó szén atom — köszönhetően a ^{13}C nuklid I=1/2 értékű magspinjének — a foszforhoz hasonlóan viselkedik. A jelek itt is központi jelből és a hozzátartozó szatellitekből álló rendszerek. A jelcsoportot ('pattern') alkotó egyes jelek intenzitás-aránya a ^{195}Pt izotóp természetes előfordulási gyakoriságának (33.8%) köszönhetően 1/4/1 lesz. A $^{1}J(^{13}C, ^{195}Pt)$ csatolási állandó értékei 720-760 Hz közé estek (37. ábra). Az acil-csoport szene ezen kívül csatol még a *cisz*, illetve *transz* helyzetben lévő foszfor atomokkal is, melyek közül a $^{2}J_{transz}(^{31}P,^{13}C)$ csatolási állandó viszonylag nagy érték (120-140 Hz között), míg a $^{2}J_{cisz}(^{31}P,^{13}C)$ értéke a legtöbb esetben nem volt egyértelműen megállapítható a spektrumon.

Fontos megemlíteni még azt a kísérleti tapasztalatot, hogy amennyiben reakciót 5^{o}C-on végeztük, sokkal tisztább (kevesebb bomlásterméket tartalmazó) ^{31}P-, illetve ^{13}C-NMR spektrumokat kaptunk eredményül. Ebben az esetben ugyanis az acil-komplex konverziója is kissé megemelkedett (1-4%-kal).

A fentieket összefoglalva megállapíthatjuk, hogy a jól polarizálható jodo-ligandum jelenlétében a platina-aril kötésbe történő beékelődési reakciók nagyobb mértékben játszódtak le, mint az analóg kloro-komplexek esetében. Mind az etil-diazoacetátból keletkező karbén, mind a szén-monoxid beékelődése esetén a platina-jodo-komplexek nagyobb reaktivitást mutattak. A $^{1}J(^{31}P, ^{195}Pt)$ és a $^{2}J_{cisz}(P,P)$ csatolási állandók diagnosztikus jelentőségűnek bizonyultak: nagyságuk (a jellemző csatolási állandó tartomány) egyértelmű felvilágosítással szolgál a síknégyzetes komplexek foszfor donor-atomjaihoz képest transz helyzeten lévő ligandumokra vonatkozóan.

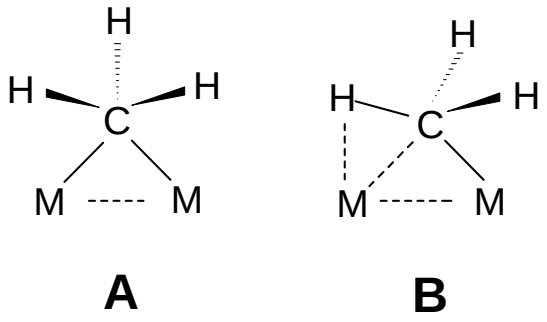
2.4.Platina-aril és platina-alkil-komplexek mint katalizátor prekurzorok [120]

2.4.1. Platina-aril és platina-alkil-komplexek reakciói triaril boránok és bór-trifluorid jelenlétében

Munkám ezen részében bór-trifluorid, perfluoro-trifenil-borán ('BARF'), valamint a trifenil-borán vegyületek szerepét vizsgáltam abból a szempontból, hogy képesek-e üres koordinációs hely létrehozására a platina központi fém koordinációs szférájában, Pt(difoszfin)(alkil/aril)$_2$ típusú kiindulási vegyületek alkalmazása esetén.

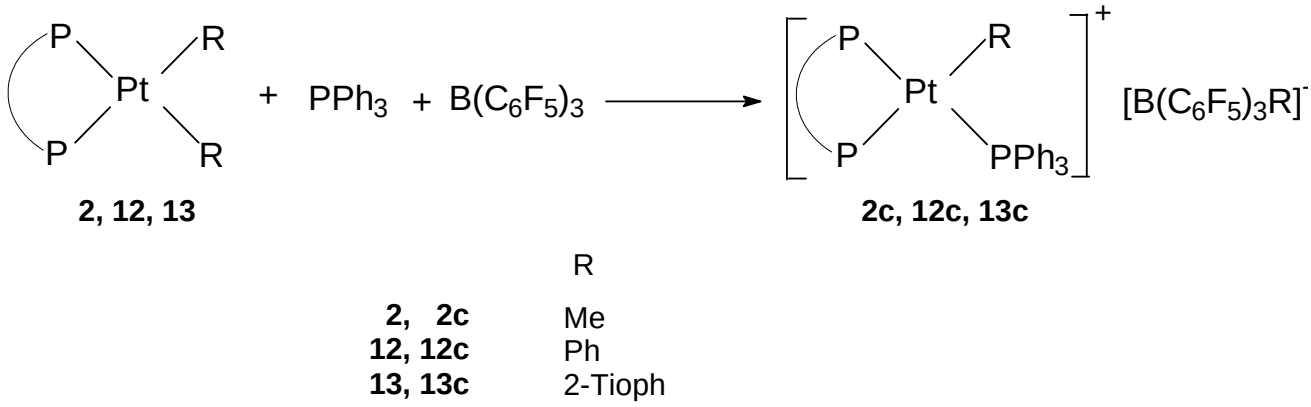
A kiindulási dialkil- és diaril-komplexként Pt(BDPP)(CH$_3$)$_2$ (**2**), Pt(BDPP)(Ph)$_2$ (**12**) és Pt(BDPP)(Tioph)$_2$ (**13**) szerepelt. A legtöbb reakcióban ezeket a vegyületeket reagáltattam BF_3-mal, illetve $B(C_6F_5)_3$-mal. A kísérletek során minden esetben megfigyelhető volt az aril,

illetve alkil ligandumok elvonása a komplex koordinációs szférájából. Amennyiben a reakcióelegyben egyfogú ligandum szerepét betöltő vegyületet nem alkalmaztunk, a reakciók során egy meglehetősen bonyolult egyensúlyi elegy alakult ki, melyre a ^{31}P-NMR spektrum kiszélesedett, 120 Hz-es félérték-szélességgel rendelkező jelei utalnak. Az NMR mérések adatai alapján az egyensúlyi elegyben a **26a**, **26b** és a **27**-es kétmagvú komplexek jelenléte valószínűsíthető (1-es, 2-es és 8-as kísérlet (15. táblázat)) (41. ábra). Bár a metil-hidas kétmagvú platina-komplex meglehetősen spekulatívnak nevezhető, meg kell jegyezni, hogy DFT számítások alapján a **27**-es komplexre C_2-es szimmetriával energiaminimum állapítható meg. Ez a legáltalánosabb módja két fémet metil-csoportokkal történő összekapcsolásának. Szimmetrikus híd-geometria (**A**) alakul ki (38. ábra) [121,122], amely egy háromcentrumos M-C-M kölcsönhatást jelent. A másik egy aszimmetrikus híd-helyzet (**B**), melyben a metil-csoport szén atomja az egyik fém atomhoz szigma kötéssel kapcsolódik, míg a másik fémhez egy háromcentrumos M-C-H agosztikus (’agostic’) kölcsönharással kötődik (38. ábra). A késői átmenetifém-komplexekre (’late transition metal’) inkább a **B** geometria jellemző [123,124]**.**



38. ábra: *Híd ligandumként szereplő metil csoport lehetséges koordinációi*

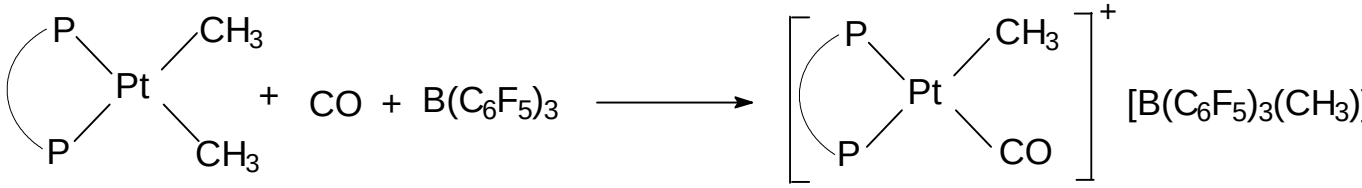
Azokban az esetekben, amikor a bór tartalmú reagensek ($B(C_6F_5)_3$, BF_3) mellett donor atommal rendelkező vegyületek is szerepeltek, tehát potenciális ligandumként (L) jöhettek szóba, minden esetben a $[Pt(BDPP)R(L)]^+$ képlettel leírható, jól meghatározott szerkezetű komplex kation képződött. Így trifenil-foszfin adagolása esetén a $[Pt(BDPP)R(PPh_3)]^+$(**2c, 12c, 13c**) (39. ábra), szén-monoxid jelenlétében a $[Pt(BDPP)(CH_3)(CO)]^+$(**2d**) komplexeket kaptam (40. ábra).



2, 12, 13 **2c, 12c, 13c**

	R
2, 2c	Me
12, 12c	Ph
13, 13c	2-Tioph

39.ábra: *[Pt(BDPP)(alkil/aril)(PPh$_3$)]$^+$ komplexek képződése*



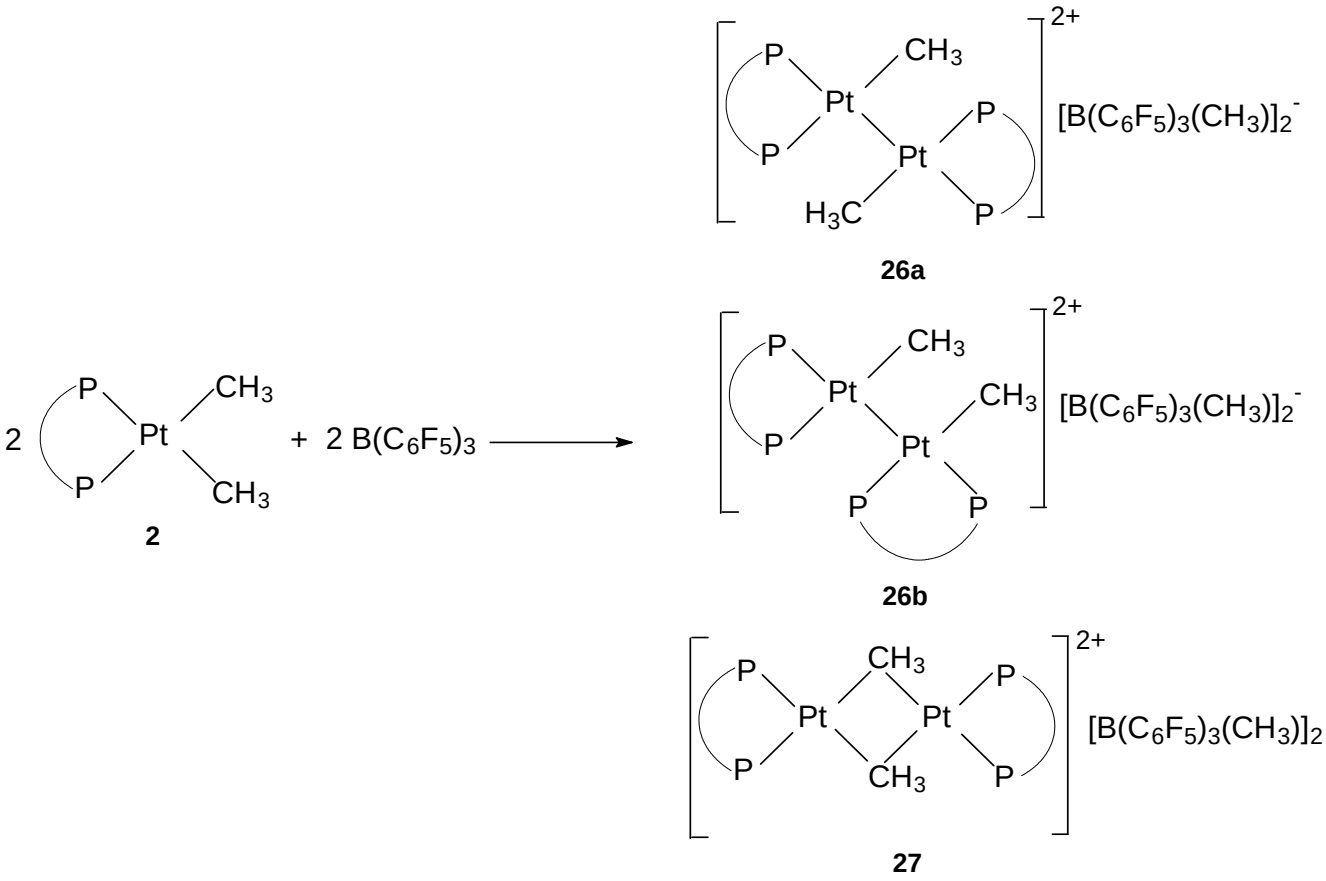
2 **2d**

40. ábra: *[Pt(BDPP)(CH$_3$)(CO)]$^+$ komplex képződése*

A reakciók lejátszódása független volt a platina-bórvegyület aránytól és a hozzáadott trifenil-foszfin mennyiségétől is, minden esetben ugyanaz a komplex kation képződött (15. táblázat: 3, 6, 9, 11, 12-es, illetve 5 és 10-es kísérletek).

A bór vegyületeket ($B(C_6F_5)_3$, BF_3) és a trifenil-foszfin ligandumot minden esetben 1/1 arányban alkalmaztam, míg a platinához 1/1, illetve 2/1 arányban adagoltam. Következtetésként tehát levonható, hogy a ’második’ alkil/aril-csoport eltávolítására a fenti bór-reagensek még akkor sem képesek, ha mindkét metil-csoporthoz képest sztöchiometrikus mennyiségben alkalmazzuk őket.

Az előállt ’$PtRP_3$’ típusú kationos komplexek közül kettőt, a **2c** és a **12c** komplexeket sikeresen izoláltam szilárd porszerű anyag formájában.



41.ábra: *Kétmagvú platina-komplexek képződése.*

Amennyiben a kísérletben a bórvegyület hozzáadását ($B(C_6F_5)_3$) szén-monoxid atmoszféra alatt végeztem, az előbbiekhez hasonló síknégyzetes szerkezetű karbonil-komplexet kaptam termékként (4-es kísérlet).

Abban az esetben, amikor kiindulási vegyületként a Pt(BDPP)(2-Tioph)$_2$ (**13**) komplexet alkalmaztuk, az előbbiekhez hasonló szerkezetű, azonban eltérő összetételű komplexhez (**28**) jutottunk. Az így kialakult $[Pt(BDPP)(C_6F_5)(PPh_3)]^+$ összetételű komplex kation, valószínűleg a két aril-csoport, a 2-tiophenil és a C_6F_5 csoportok ligandumcserés reakciója során jött létre.

Meg kell említenem, hogy a legkevésbé hatékony 'alkil-elvonó' szernek a trifenil-borán bizonyult, az ezzel végzett kísérletekben tapasztaltuk a kiindulási anyag legcsekélyebb mértékű átalakulását (13-as kísérlet).

***15. táblázat**: Pt{(S,S)-BDPP}R_2 típusú komplexek reakciója bórvegyületekkel ($B(C_6F_5)_3$, BF_3, BPh_3)*

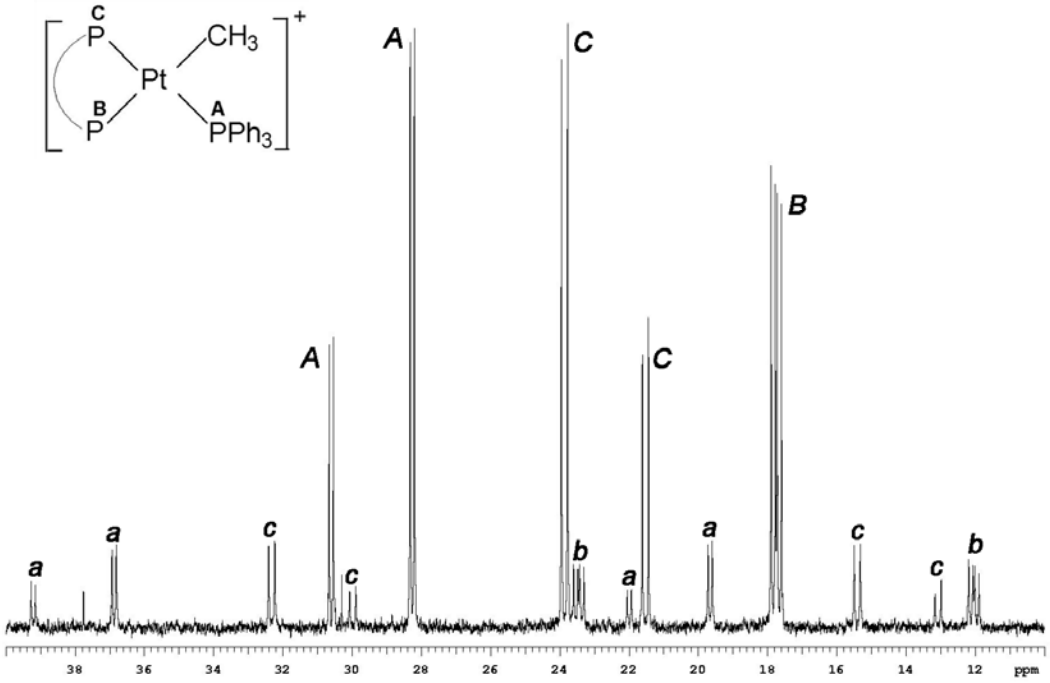
Kísérlet	Komplex	Reakció idő [h]	Bór vegyület	PPh_3 [eq.]	Reakció elegy összetétele (%) [b]		
					$[Pt(BDPP)R(PPh_3)]^+$	$[Pt(BDPP)R(CO)]^+$	Egyéb termékek
1	**2**	0,25	1 $B(C_6F_5)_3$	-	-	-	100 (**26, 27**)
2	**2**	0,25	2 $B(C_6F_5)_3$	-	-	-	100 (**26, 27**)
3	**2**	0,25	1 $B(C_6F_5)_3$	1	100 (**2c**)	-	
4[c]	**2**	0,5	1 $B(C_6F_5)_3$	-	-	95 (**2d**)	5 (n.d.)
5	**2**	0,25	2 $B(C_6F_5)_3$	2	100 (**2c**)	-	
6	**12**	0,25	1 $B(C_6F_5)_3$	1	97 (**12c**)	-	3 (n.d.)
7	**13**	0,25	1 $B(C_6F_5)_3$	1	31 (**13c**)	-	69 (**28**)
8	**2**	0,25	1 BF_3	-	-	-	100 (**26, 27**)
9	**2**	0,25	1 BF_3	1	100 (**2c'**)	-	
10	**2**	0,25	2 BF_3	2	100 (**2c'**)	-	
11	**12**	0,25	1 BF_3	1	100 (**12c'**)	-	
12	**13**	0,25	1 BF_3	1	96 (**13c'**)	-	4 (n.d.)
13	**2**[d]	120	1 BPh_3	1	64 (**2c"**)	-	

[a] Reakciókörülmények: $CDCl_3$ oldószer, szobahőmérséklet, Ar atmoszféra, gyakorlatilag teljes konverzió, n.d.: a ^1J(Pt, P) csatolási állandó hiánya miatt az adott szennyező (minor) komponens szerkezetére nem tudunk javaslatot tenni.
[b] A meghatározás ^{31}P-NMR alapján történt.
[c] A reakciót szén-monoxid atmoszféra alatt végeztem.
[d] A kiindulási komplex (**2**) 36%-a nem alakult át.

2.4.2. Bórvegyületek platina-BDPP-komplexekkel alkotott származékainak ^{31}P-NMR vizsgálata

A 'PtP_3'-típusú kationos komplexek mindegyike (**2a, 2a', 2a", 12a, 12a', 13a** és **13a')** jól jellemezhető a ^1J(Pt, P) és ^2J(P, P) csatolási állandók alapján (16.táblázat). A ^1J(Pt, P) csatolási állandó értéke abban az esetben, amikor a foszfor atommal *transz* helyzetben foszfin ligandum helyezkedik el 2700-2800 Hz, míg *transz* alkil/aril ligandum esetében 1700-2000 Hz volt. Jelentős diagnosztikai értékkel rendelkeznek ilyenkor a ^2J(P,P) csatolási állandók is. *Cisz*-helyzetű foszfor atomok esetében 19-29 Hz, míg *transz* helyzetű foszfor atomoknál 327-378 Hz értékeket határoztunk meg (42. ábra).

Fontos megjegyezni továbbá, hogy a különböző aril ligandumok elvonásával képződött borát ellenion nem okozott változást sem a kémiai eltolódás, sem a csatolási állandók értékeiben. Ugyanazon adatokat mértem tehát mind a metil-, a fenil- és a 2-tiofenil-komplexek sorozataira (**2a-2a"**, **12a-12a'**, **13a-13a'**). Az itt jelentkező eltérések mind a kémiai eltolódás (±0,1 ppm), mind a ^1J(Pt, P) csatolási állandók esetében (±3 Hz), a mérési hibahatáron belül esnek (16. táblázat).



42. ábra: *A [Pt(BDPP)(CH$_3$)(PPh$_3$)][B(C$_6$F$_5$)$_3$(CH$_3$)] komplex ^{31}P-NMR spektruma (A központi jeleket nagybetűvel, míg az ezekhez tartozó szatelliteket kisbetűvel jelöltem.)*

16. táblázat: *Pt{(S,S)-BDPP}R_2 típusú komplexek bór vegyületekkel ($B(C_6F_5)_3$, BF_3, BPh_3) való reakciójából származó komplexek ^{31}P-NMR adatai.*

Komplex	δP_A [b] [ppm]	δP_B [b] [ppm]	δP_C [b] [ppm]	$^1J(Pt,P_A)$ [Hz]	$^1J(Pt,P_B)$ [Hz]	$^1J(Pt,P_C)$ [Hz]	$^2J(P_A,P_B)$ [Hz]	$^2J(P_A,P_C)$ [Hz]	$^2J(P_B,P_C)$ [Hz]
$[Pt(BDPP)(CH_3)(PPh_3)]^+$ 2c, 2c', 2c"	29,4	17,7	22,6	2787	1848	2738	19,7	378	28,8
$[Pt(BDPP)(Ph)(PPh_3)]^+$ 12c, 12c'	21,0	14,6	16,5	2792	1688	2744	19,0	372	26,4
$[Pt(BDPP)(2\text{-}Tioph)(PPh_3)]^+$ 13c, 13c'	26,3	13,0	17,7	2718	1990	2597	19,6	327	27,0
$[Pt(BDPP)(CH_3)(CO)][B(C_6F_5)_3(CH_3)]$ 2d	-	8,9	15,4	-	1557	3141	-	-	33,5
$Pt(BDPP)(C_6F_5)(PPh_3)][B(C_6F_5)_3(2\text{-}Tioph)]$ 28	19,8	15,1	17,6	2565	2017	2643	19,7	385	25,5

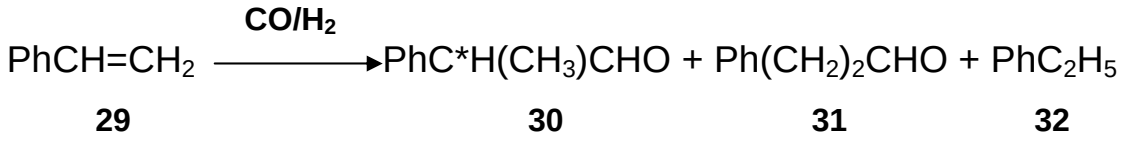
[a] A spektrumokat $CDCl_3$ oldószerben, szobahőmérsékleten mértük.

[b] P_B :az aril/alkil-ligandummal *transz* helyzetű, P_A: P_C-vel *transz* helyzetű, P_C: a trifenil-foszfinnal, illetve CO ligandummal *transz* helyzetű foszfor.

[c] **2c', 12c', 13c',** és **2c"** komplexek $[B(C_6F_5)_3(CH_3)]^-$, $[B(C_6F_5)_3(Ph)]^-$, $[B(C_6F_5)_3(2\text{-}Tioph)]^-$ és $[B(Ph)_3(CH_3)]^-$ elleniont tartalmaznak a kiindulási komplexnek megfelelően (lásd 36.ábra)

2.4.3. Enantioszelektív hidroformilezés platina-difoszfin-dimetil/diaril-komplexek és triaril boránok jelenlétében.

Munkám ezen részében sztirolt (**29**) mint modell szubsztrátumot reagáltattam *'in situ'* katalizátorok jelenlétében szén-monoxid/hidrogén 1/1 arányú elegyével, 100 ^{o}C-on és 80 bar nyomáson (17. táblázat). Az *'in situ'* katalizátorokat a reakcióelegyben a megfelelő Pt(BDPP)R_2 komplexek (**2**, **12**, **13)** és bórvegyületek ($B(C_6F_5)_3$, BF_3) reakciójában állítottam elő. A reakcióban az aldehid regioizomerek (**30**, **31**) mellett várható a hidrogénezés termékeként megjelenő etil-benzol (**32**) megjelenése is (43. ábra).



43. ábra: *Sztirol hidroformilezése*

Ezidáig a platina-komplexek karbonilezési reakciókban való aktivitásának növelésére különböző ón-halogenideket használtak, legfőképpen ón(II)-kloridot. Ez ugyanis képes a platina-klór kötésbe történő beékelődés útján egy könnyen távozó csoport (trikloro-sztannát) létrehozására, és ezáltal üres koordinációs hely kialakítására a központi fém körül [92].

Ugyanezt a szerepet tölthetik be az általam felhasznált borán adalékok a platina-alkil/aril-komplexek esetében. Ez az alapmegfigyelés — azaz a boránszármazékok alkil/aril-elvonóképességének felismerése — vezetett el tehát az ón(II)-halogenid-mentes hidroformilező katalizátorrendszerek kifejlesztéséhez. A borán adalékok ugyanis, legfőképpen a $B(C_6F_5)_3$ és a BF_3, képesek üres koordinációs hely létrehozására a Pt(BDPP)R_2 típusú komplexek esetében, lehetőséget adva foszfin (**2c**, **12c** és **13c** esetében), illetve szén-monoxid koordinálódására, ez utóbbi esetében katalitikus szempontból is fontos köztiterméket (**2d**) hozva létre.

Várakozásaimnak megfelelően a fentiekben leírt, *'in situ'* képződő platina tartalmú katalizátorrendszerek, hidroformilezési reakcióban aktívnak bizonyultak. Mindhárom prekurzor (**1**, **2** és **3**) aktív katalizátort alkotott a $B(C_6F_5)_3$-al. Az 1-3-as kísérletekben ezen katalizátorokkal 100 ^{o}C-on a sztirol közel 100%-os konverzióval alakult át (17. táblázat). 50 ^{o}C-on ennél valamivel alacsonyabb konverziót figyeltem meg (4. kísérlet). 100 ^{o}C-on végezve a kísérletet a kemoszelektivitás, tehát az aldehid/hidrogénezett termék aránya, 87% és 99% között mozgott. Fontos megjegyezni, hogy a hidrogénezés mértéke még megnövelt

hidrogén parciális nyomás mellett is alacsony maradt (5. kísérlet). Amennyiben a hőmérsékletet 50 ^{o}C-ra csökkentettem, a kemoszelektivitás (aldehid-szelektivitás) csökkent (4. kísérlet). Ez a tendencia arról árulkodik, hogy itt feltételezhetően teljesen más katalitikus intermedierek játszhatnak szerepet, mint a „hagyományos" platina-foszfin-ón(II)-halogenid rendszerekben. Ez utóbbiaknál ugyanis a kemoszelektivitás hőmérsékletfüggése éppen ellentétes tendenciát mutat, azaz a hőmérséklet csökkenésével növekszik az aldehid szelektivitás.

17. táblázat: *Sztirol (**29**) hidroformilezése Pt{(S,S)-BDPP}R_2 + $B(C_6F_5)_3$ (vagy BF_3) 'in situ' katalizátorok jelenlétében* [a]

Kísérlet	Katalizátor	Hőmérséklet (^{o}C)	Konverzió (%)	R_C [b]	R_{br} [c]	e.e.[d] (%)
1	**1** + $B(C_6F_5)_3$	100	>98	98	15	25 (R)
2	**2** + $B(C_6F_5)_3$	100	>98	87	34	60 (R)
3	**3** + $B(C_6F_5)_3$	100	>98[e]	97	24	24 (R)
4	**1** + $B(C_6F_5)_3$	50	88	46	41	23 (R)
5	**1** + $B(C_6F_5)_3$[f]	100	>98[e]	98	50	19 (R)
6	**1** + BF_3	100	>98	96	10	23 (R)
7	**1** + PPh_3+ BF_3[g]	100	>98	>98	25	34 (R)
8	**2** + PPh_3+ BF_3[g]	100	>98	>98	30	29 (R)

[a] Reakciókörülmények: 0,01 mmol Pt(BDPP)R_2; 0,01 mmol $B(C_6F_5)_3$ vagy BF_3; 1 mmol sztirol; toluol oldószer; p(CO) = p(H_2) = 40 bar, reakcióidő: 24 h

[b] Kemoszelektivitás : (**30** + **31**)/(**30** + **31** + **32**) x 100

[c] Regioszelektivitás : **30**/(**30** + **31**) x 100

[d] A meghatározás királis GC-vel történt.

[e] Aldehidek (**30**, **31**) részleges redukciója megfelelő alkohollá (**30a**, **31a**)

[f] p(CO) = 40 bar, p(H_2) = 80 bar.

[g] Egy ekvivalens PPh_3 hozzáadása történt.

Az elvégzett hidroformilezési reakciók regioszelektivitására vonatkozólag általánosan megállapítható, hogy a lineáris aldehid (**31**) képződése szinte minden esetben domináns volt. Az elágazó aldehid képződésének kedvezett a hőmérséklet csökkentése (4. kísérlet), valamint

a hidrogéngáz parciális nyomásának növelése (5. kísérlet). Megfigyeltem továbbá azt is, hogy a hidroformilezés regioszelektivitására befolyással volt a prekurzorokban található aril/alkil csoportok minősége is. Amennyiben a prekurzor metil ligandumot tartalmazott, úgy a legalacsonyabb, míg fenil ligandum esetében a legmagasabb regioszelektivitás értékeket figyeltem meg (v.ö.: 1., 2. és 3. kísérletet, illetve 7., és 8. kísérletet). A szelektivitásban mutatkozó különbségek a különböző katalitikus intermediereknek köszönhetők, azaz első lépésben annak, hogy az adott alkil/aril ligandumból szén-monoxid inzerció hatására milyen acil ligandum jön létre. Felmerül ugyanakkor az a kérdés is, hogy csak kizárólag síknégyzetes platina-komplexek szerepelhetnek-e katalitikus köztitermékként, mint ahogy az általánosan feltételezett. A BDPP ligandum és az alkil (vagy aril) ligandum ugyanis három oldalról már elfoglalja a koordinációs helyeket, ezek úgynevezett erősen kötődő „spectator" ligandumok, míg az alkén platina-hidrid kötésbe, illetve a szén-monoxid platina-alkil kötésbe való inzerciójához még két további üres koordinációs helyre van szükség. Valószínűsíthető tehát, hogy az ón(II) rendszerekhez képest itt eltérő reakciómechanizmus játszik szerepet. Ebben az esetben olyan ötös koordinációjú köztitermékeket kell feltételeznünk, mint például a Pt(BDPP)R(H)CO vagy a Pt(BDPP)R(R')(CO) komplexek, ahol R' a platina-hidrid kötésbe inzertált alkén szubsztrátumból származtatható alkil ligandum.

Fontos megemlíteni, hogy a regioszelektivitás értékeket a 3. és 5. kísérletben erősen befolyásolta az aldehidek konszekutív redukciója, melynek termékeként megfigyelhető volt a megfelelő alkoholok, tehát a 3-fenil-propanol (**31a**), illetve a 2-fenil-propanol (**30a**) jelenléte az elegyben. A lineáris aldehidek (**31**) redukciója kedvezményezettebb, mint az elágazóké (**30**), így ez utóbbiak aránya megnövekszik a mellékreakciónak köszönhetően.

A katalizátor prekurzor szerkezetének változtatása hatással volt az enantioszelektivitás értékekre, ami szintén azt bizonyítja, hogy eltérő kiindulási komplexek esetében különböző reaktivitású köztitermékekkel kell számolni. A legmagasabb enantioszelektivitás értékeket a fenil származékkal (**12**) sikerült elérni, a reakcióban az R enantiomer képződése volt a nagyobb mértékű (2. kísérlet).

A fentieket röviden összefoglalva megállapítottam, hogy a Pt{(S,S)-BDPP}(R)$_2$ típusú komplexek reakcióba lépnek B(C$_6$F$_5$)$_3$, BPh$_3$, illetve BF$_3$ vegyületekkel. Amennyiben a reakció során szén-monoxid, illetve PPh$_3$ is jelen van, abban az esetben a [Pt{(S,S)-BDPP}R(L)]$^+$ típusú kationos komplex képződik. A bór-adalékok tehát alkalmasnak bizonyultak arra, hogy a platina koordinációs szférájában üres koordinációs helyet hozzanak létre, tehát a rendszer aktívnak bizonyulhat hidroformilezési reakciók katalizátoraként. Hogy ezt megvizsgáljam,

enantioszelektív hidroformilezési reakciókat hajtottam végre, melyben a katalizátorrendszer 'in situ' állt elő a Pt{(S,S)-BDPP}(R)$_2$, B(C$_6$F$_5$)$_3$, illetve BF$_3$ vegyületekből. A reakciók során megfigyelhető volt, hogy az enantioszelektivitás összefüggött a katalizátor prekurzor szerkezetével.

3. Metodikai rész

3.1. A kísérleti munka során felhasznált anyagok előállítása, minősége

A kísérleteim során felhasznált Pt(1,5-COD)Cl_2, Pt(1,5-COD)I_2 és Pt(1,5-COD)$(CH_3)_2$ komplexek, az ón(II)-reagensek (fenil-tributil-sztannán, illetve 2-tiofenil-tributil-sztannán), a DPPP foszfin ligandum, az etil-diazoacetát, és a bór reagensek ($B(C_6F_5)_3$, BF_3, BPh_3) az Aldrichtól származtak. Az (*S,S*)-BDPP ligandumot a Stremtől szereztem be.

Az oldószerként használt acetonitrilt, toluolt, deuterokloroformormot, standard eljárások alapján tisztítottam, desztilláltam és argon atmoszféra alatt tartottam.

A diaril-komplexeket (Pt(1,5 COD)Ar_2 , Ar = Ph, 2-Tioph) irodalomból ismert eljárások alapján [111], Pt(1,5-COD)Cl_2 vegyületből kiindulva, $PhSnBu_3$-al, illetve (2-Tioph)$SnBu_3$-mal reagáltatva állítottam elő. A dibenzil-komplexet szintén az előbbi prekurzort felhasználva, ezt BnMgCl Grignard reagenssel reagáltatva nyertem, a megfelelő irodalmi adatok alapján [112].

A reakciókat végig inerten, argon atmoszféra alatt végeztem, hagyományos Schlenk technikát alkalmazva.

3.1.1. Pt(DPPP)$(CH_3)_2$ (1) előállítása Pt(1,5-COD)$(CH_3)_2$ komplexből kiindulva

66,7 mg (0,2 mmol) Pt(1,5-COD)$(CH_3)_2$ komplexet, 82,5 mg (0,2 mmol) DPPP ligandumot oldunk argon alatt 4 ml vízmentes benzolban. Az oldatot 16 órán át kevertetjük szobahőmérsékleten, majd az oldószert leszívatjuk, és a terméket nagyvákuumon szárítjuk. A reakció hozama: 60%. ^{31}P NMR: δ,$CDCl_3$ = 4,3 ppm; ^{1}J(Pt,P) = 1764 Hz; ^{1}H NMR: δ,$CDCl_3$ = 0,34 ppm; ^{2}J(Pt,H) = 68,8 Hz,

3.1.2. Pt{(*S,S*)-BDPP}$(CH_3)_2$ (2) előállítása

Az **1.** komplex esetében megismert eljárások alapján végeztem. A reakció hozama: 60%. ^{31}P NMR: δ,$CDCl_3$ = 16,4 ppm; ^{1}J(Pt,P) = 1784 Hz; ^{1}H NMR: δ,$CDCl_3$ = 0,33 ppm; ^{2}J(Pt,H) = 69,2 Hz,

3.1.3. Pt(PROPHOS)$(CH_3)_2$ (3) előállítása

Az **1.** komplex esetében megismert eljárások alapján végeztem. A reakció hozama: 86%. ^{31}P NMR: δ(P^A),$CDCl_3$ = 35,4 ppm; ^{1}J(Pt,P^A) = 1771 Hz; δ(P^B),$CDCl_3$ = 53,2 ppm; ^{1}J(Pt,P^B) = 1788 Hz; ^{1}H NMR: δ,$CDCl_3$ = 0,56 ppm; ^{2}J(Pt,H) = 70,3 Hz,

3.1.4. Pt(CHIRAPHOS)$(CH_3)_2$ (4) előállítása

Az **1.** komplex esetében megismert eljárások alapján végeztem. A reakció hozama: 70%. ^{31}P NMR: δ,$CDCl_3$ = 47,3 ppm; ^{1}J(Pt,P) = 1766 Hz; ^{1}H NMR: δ,$CDCl_3$ = 0,48 ppm; ^{2}J(Pt,H) = 70,5 Hz,

3.1.5. Pt(BINAP)$(CH_3)_2$ (5) előállítása

Az **1.** komplex esetében megismert eljárások alapján végeztem. A reakció hozama: 34,2%. ^{31}P NMR: δ,$CDCl_3$ = 24,1 ppm; ^{1}J(Pt,P) = 1872 Hz; ^{1}H NMR: δ,$CDCl_3$ = 0,27 ppm; ^{2}J(Pt,H) = 69,8 Hz,

3.1.6. Pt{(*S,S*)-BDPP}$(Bn)_2$ (6) előállítása

Az **1.** komplex esetében megismert eljárások alapján végeztem. A reakció hozama: 58%. ^{31}P NMR: δ,$CDCl_3$ = 16,7 ppm; ^{1}J(Pt,P) = 1873 Hz

3.1.7. Pt{(*S,S*)-BDPP}(Me)I (8) előállítása

13,3 mg (0,02 mmol) Pt{(S,S)-BDPP}$(CH_3)_2$ (**2**) komplexet szuszpendáltam 0,5 ml acetonitrilben, majd ehhez 28,4 mg (0,2 mmol) metil-jodidot adtam. Az elegyet 75 ^{o}C-on kevertettem 24 órán át, miközben a komplex teljesen feloldódott. Ezután az oldatot betöményítettem, amíg a Pt{(S,S)-BDPP}(Me)I sárga kristályként ki nem vált. A reakció hozama: 70 %. ^{31}P NMR: δ(P^A),$CDCl_3$ = 11,2 ppm; ^{1}J(Pt,P^A) = 1700 Hz; δ(P^B),$CDCl_3$ = 8,6 ppm; ^{1}J(Pt,P^B) = 4005 Hz; ^{1}H NMR: δ,$CDCl_3$ = 1,3 ppm; ^{2}J(Pt,H) = 59,4 Hz,

3.1.8. Pt{(*S,S*)-BDPP}(Ph)Cl (18) előállítása

137,2 mg (0,3 mmol) Pt(1,5-COD)Ph_2 komplexet, és 112,3 mg (0,3) mmol Pt(1,5-COD)Cl_2 komplexet oldunk 30 ml diklór-metánban, és az oldatot 2 napig reflux hőmérsékleten kevertetjük. Az oldószert vákuumban elpárologtatjuk, a visszamaradó fehér szilárd anyag a Pt(1,5-COD)PhCl komplex.

41,6 mg (0,1 mmol) Pt(1,5-COD)(Ph)Cl komplexet és 41,8 mg (0,095 mmol) (*S,S*)-BDPP ligandumot oldottam 10 ml diklór-metánban. Az oldatot 14 órán át kevertettem argon atmoszféra alatt, majd az oldószert nagyvákuumban eltávolítottam, és a szilárd anyagot hexánnal mostam. A reakció hozama: 86%. ^{31}P NMR: δ(P^A),$CDCl_3$ = 12,5 ppm; ^{1}J(Pt,P^A) = 1567 Hz; δ(P^B),$CDCl_3$ = 10,2 ppm; ^{1}J(Pt,P^B) = 4089 Hz; ^{2}J(P^A,P^B) = 23 Hz,

3.1.9. Pt{(*S,S*)-BDPP}(Ph)I (19) előállítása

167 mg (0,3 mmol) Pt(1,5-COD)I_2 komplexet oldunk 13 ml diklór-metánban, majd ehhez 165,2 mg (0,45 mmol) $PhSnBu_3$-at adunk. Az elegyet 3 napon át reflux hőmérsékleten kevertetjük. Az oldószert nagyvákuumal leszívatjuk, majd a visszamaradt szilárd anyagot hideg hexánnal mossuk (3x1 ml). Az így kapott Pt(1,5-COD)PhI szürke szilárd anyag, melyet fénytől védve, sötét üvegben érdemes tárolni. A reakció hozama: 63 %.

50,7 mg (0,1 mmol) Pt(1,5-COD)PhI komplexet, és 41,8 mg (0,095 mmol) (*S,S*)-BDPP ligandumot oldottam, 3 ml diklór-metánban. Az oldatot 14 órán át kevertettem argon atmoszféra alatt, majd az oldószert nagyvákuumban eltávolítottam, és a szilárd anyagot hexánnal mostam. A reakció hozama: 83%. ^{31}P NMR: $\delta(P^A)$,$CDCl_3$ = 8,3 ppm; $^1J(Pt,P^A)$ = 1630 Hz; $\delta(P^B)$,$CDCl_3$ = 7,9 ppm; $^1J(Pt,P^B)$ = 3904 Hz; $^2J(P^A,P^B)$ = 24 Hz,

3.1.10. Pt{(*S,S*)-BDPP}(2-Tioph)Cl (20) előállítása

A **18.** komplex esetében megismert eljárások alapján végeztem. A reakció hozama: 86%. ^{31}P NMR: $\delta(P^A)$,$CDCl_3$ = 12,2 ppm; $^1J(Pt,P^A)$ = 1857 Hz; $\delta(P^B)$,$CDCl_3$ = 8,7 ppm; $^1J(Pt,P^B)$ = 3792 Hz; $^2J(P^A,P^B)$ = 24 Hz,

3.1.11. Pt{(*S,S*)-BDPP}(2-Tioph)I (21) előállítása

46,9 mg (0,1 mmol) Pt(1,5-COD)(2-Tioph)$_2$ és 44,6 mg (0,08 mmol) Pt(1,5-COD)I_2 komplexet oldottam 10 ml diklór-metánban. Az oldatot szobahőmérsékleten kevertettem két napig, majd az oldószert vákuumban leszívattam. Az így kapott sötétsárga kristályos anyag a Pt(1,5-COD)(2-Tioph)I volt.

51,3 mg (0,1 mmol) Pt(1,5-COD)(2-Tioph)I komplexet, és 41,8 mg (0,095 mmol) (*S,S*)-BDPP ligandumot oldottam, 3 ml diklór-metánban. Az oldatot 14 órán át kevertettem argon atmoszféra alatt, majd az oldószert nagyvákuumban eltávolítottam, és a szilárd anyagot hexánnal mostam. A reakció hozama: 86%. ^{31}P NMR: $\delta(P^A)$,$CDCl_3$ = 8,5 ppm; $^1J(Pt,P^A)$ = 1905 Hz; $\delta(P^B)$,$CDCl_3$ = 6,6 ppm; $^1J(Pt,P^B)$ = 3603 Hz; $^2J(P^A,P^B)$ = 24 Hz,

3.1.12. Pt(DPPP)(Ar)X (14-17) típusú komplexek előállítása

Ezen komplexeket a megfelelő BDPP származékok (**18-21**) esetében leírtak alapján állítottam elő. **14**: ^{31}P NMR: $\delta(P^A)$,$CDCl_3$ = -2,1 ppm; $^1J(Pt,P^A)$ = 1529 Hz; $\delta(P^B)$,$CDCl_3$ = 0,8 ppm; $^1J(Pt,P^B)$ = 4112 Hz; $^2J(P^A,P^B)$ = 23 Hz, **15:** ^{31}P NMR: $\delta(P^A)$,$CDCl_3$ = -7,8 ppm; $^1J(Pt,P^A)$ = 1577 Hz; $\delta(P^B)$,$CDCl_3$ = -2,7 ppm; $^1J(Pt,P^B)$ = 3921 Hz; $^2J(P^A,P^B)$ = 25 Hz, **16:** ^{31}P NMR: $\delta(P^A)$,$CDCl_3$ = -2,1 ppm; $^1J(Pt,P^A)$ = 1831 Hz; $\delta(P^B)$,$CDCl_3$ = -1,0 ppm; $^1J(Pt,P^B)$

= 3809 Hz; $^{2}J(P^{A},P^{B})$ = 25 Hz, **17:** ^{31}P NMR: $\delta(P^{A}),CDCl_3$ = -7,7 ppm; $^{1}J(Pt,P^{A})$ = 1858 Hz; $\delta(P^{B}),CDCl_3$ = -4,6 ppm; $^{1}J(Pt,P^{B})$ = 3611 Hz; $^{2}J(P^{A},P^{B})$ = 25 Hz,

3.1.13. Pt{(*S,S*)-BDPP}I_2 (25) előállítása

A **25** komplex előállítására létezik jól ismert, irodalomban leírt eljárás [113]. Az általam leírt reakció ettől merőben eltér, mind a kiindulási anyagban, mind a reakció típusában.

13,3 mg (0,02 mmol) Pt{(*S,S*)-BDPP}$(CH_3)_2$ (**2**) komplexet 0,5 ml vízmentes acetonitrilben szuszpendáltam argon atmoszféra alatt. Ehhez adunk 53,6 mg (0,2 mmol) dijód-metánt, majd az oldatot 2 órán át 80 ^{o}C-on kevertetjük. Egy homogén sötét sárga oldatot nyerünk, amit 4 ^{o}C-ra hűtve nagy tisztaságú, Pt{(*S,S*)-BDPP}I_2 kristályokhoz jutunk. A reakció hozama: 60%. ^{31}P NMR: $\delta,CDCl_3$ = 6,1 ppm; $^{1}J(Pt,P)$ = 3250 Hz

3.1.14. [Pt{(*S,S*)-BDPP}$(CH_3)(PPh_3)$][$B(C_6F_5)_3(CH_3)$] (2c) előállítása

66,5 mg (0,1 mmol) Pt{(*S,S*)-BDPP}$(CH_3)_2$ (**2**) kiindulási komplexet, 26,2 mg (0,1 mmol) PPh_3 ligandumot, és 51,1 mg (0,1 mmol) $B(C_6F_5)_3$ vegyületet oldunk 10 ml benzolban, majd 2 órán át szobahőmérsékleten kevertetjük. Ezután az oldószert elpárologtatjuk, majd a visszamaradt fehér kristályos anyagot hexánnal mossuk és vákuumban szárítjuk. A reakció hozama: 62%. ^{31}P NMR: $\delta(P^{A}),CDCl_3$ = 29,4 ppm; $^{1}J(Pt,P^{A})$ = 2787 Hz; $\delta(P^{B}),CDCl_3$ = 17,7 ppm; $^{1}J(Pt,P^{B})$ = 1848 Hz; $\delta(P^{C}),CDCl_3$ = 22,6 ppm; $^{1}J(Pt,P^{C})$ = 2738 Hz; $^{2}J(P^{A},P^{B})$ = 19,7 Hz; $^{2}J(P^{A},P^{C})$ = 378 Hz; $^{2}J(P^{B},P^{C})$ = 28,8 Hz

3.1.15. [Pt{(*S,S*)-BDPP}$(Ph)(PPh_3)$][$B(C_6F_5)_3(Ph)$] (12c) előállítása

A reakciót a **2c** komplex esetében megismert eljárások alapján végeztem. A reakció hozama: 55%. ^{31}P NMR: $\delta(P^{A}),CDCl_3$ = 21,0 ppm; $^{1}J(Pt,P^{A})$ = 2792 Hz; $\delta(P^{B}),CDCl_3$ = 14,6 ppm; $^{1}J(Pt,P^{B})$ = 1688 Hz; $\delta(P^{C}),CDCl_3$ = 16,5 ppm; $^{1}J(Pt,P^{C})$ = 2744 Hz; $^{2}J(P^{A},P^{B})$ = 19,0 Hz; $^{2}J(P^{A},P^{C})$ = 372 Hz; $^{2}J(P^{B},P^{C})$ = 26,4 Hz

3.2. Analitikai módszerek

Az ^{1}H- , ^{31}P- és ^{13}C-NMR spektrumokat Varian Inova 400 spektrométerrel vettem fel, ^{1}H-NMR esetében 400,13 MHz-en, ^{31}P-NMR esetében 161,89 MHz-en dolgozva. A kémiai eltolódást ppm-ben adtam meg, amelyhez viszonyítási alapul ^{31}P NMR esetében 85%-os foszforsavat, míg ^{1}H NMR esetében TMS-t vettem.

A röntgenkrisztallográfiás szerkezet meghatározás Bruker APEX CCD diffraktométerrel történt a **25** komplex és Bruker SMART CCD difraktométerrel a **8** és **19** jelű komplex esetében.

A homogénkatalitikus kísérletek konverzióit és termékeloszlását GC/MS készülékkel határoztam meg. Mivel a hidroformilezési reakció termékei (**30, 31, 32**) ismert és teljeskörűen jellemzett vegyületek, a katalitikus elegyek vizsgálatánál az irodalomban megadott értékeket vettem alapul. A felvételek Perkin Elmer AutoSystem XL, Hewlett Packard 5830A típusú készüléken készültek.

A Perkin Elmer GC/MS készülék adatai:

- Kolonna: MDN-5S (60 m x 0,25 mm x 0,25) Supelco
- Fűtési program: 50 ^{o}C/min, 20 ^{o}C/min, (26,5 min), végső hőm.: 300 ^{o}C/min
- Detektor: FID
- Vivőgáz: hélium (1 ml/min)
- Injektor hőmérséklete: 280 ^{o}C
- Injektálás: 0,5 μl, (0,5 min, spitless)
- Ionizációs energia: 70 eV

A Hewlett Packard 5830A készülék adatai:

- Kolonna: 15 m HP-5, OV-1 –gyel töltött kapilláris kolonna
- Fűtési program: 200 ^{o}C/2min, 10 ^{o}C/min, (26,5 min), végső hőm.: 300 ^{o}C/min
- Detektor: FID
- Vivőgáz: hélium (0,976 ml/min)
- Injektálás: 0,5 μl, (0,5 min, spitless)

Az infravörös spektrumok Carl Zeiss gyártmányú SPECORD IR-75 típusú, kétfényutas spektrofotométerrel készültek, KBr pasztillában.

3.3. A kísérletek kivitelezése

3.3.1. Karbén beékelődési reakciók NMR vizsgálata

A reakciók során 0,02 mmol Pt(PP)(aril)X (**14-21**) komplexet mértem NMR csőbe, majd a csövet argon atmoszféra alá helyeztem. Ezután a komplexet 0,6 ml $CDCl_3$-ban oldottam, majd a komplex teljes oldódása után argon ellenáramban adagoltam hozzá 0,02 mmol etil-diazoacetátot. Az így kapott oldatot NMR spektrométerrel vizsgáltam.

3.3.2. Szén-monoxid beékelődési reakciók NMR vizsgálata atmoszférikus nyomáson

A reakciók során 0,02 mmol Pt(DPPP)(aril)X (**14-17**) komplexet mértem NMR csőbe, majd a csövet argon atmoszféra alá helyeztem. Ezután a komplexet 0,6 ml $CDCl_3$-ban oldottam, majd a teljes oldódás után az inert atmoszférát szén-monoxid atmoszférára cseréltem, melyben a szén-monoxid ^{13}C-as izotóppal volt jelölve. Ezután a reakciót NMR spektrométerrel követtem nyomon.

3.3.3. Szén-monoxid inzerciós reakciók nagynyomású NMR vizsgálata

A reakciók során 0,03 mmol Pt(DPPP)(aril)Cl (**14-16**) komplexet mértem nagy nyomású zafír NMR csőbe, majd a csövet argon atmoszféra alá helyeztem. Ezután a komplexet 2 ml $CDCl_3$-ban oldottam, majd a teljes oldódás után az inert atmoszférát 30 bar nyomású szén-monoxid atmoszférára cseréltem. Ezután a reakciót NMR spektrométer alkalmazásával követtem nyomon.

3.3.4. Hidroformilezési reakciók leírása

A kísérletek során egy 100 ml-es rozsdamentes acélből (18/8/2 Cr/Ni/Mo) készült autoklávba mértem be 0,01 mmol Pt(BDPP)R_2 (**1, 2** vagy **3**) komplexet, 0,01 mmol bór reagenst ($B(C_6F_5)_3$, BPh_3 és BF_3), valamint 1 mmol sztirolt, majd az autoklávot inert atmoszféra alá véve, az egészet oldottam 5 ml toluolban. A reakcióedényt szobahőmérsékleten 80 bar össznyomás alá helyeztem (CO/H_2 = 1/1). A reakcióedényt olajfürdőn keresztül az adott hőmérsékletre melegítettem, a kevertetést mágneses keverővel biztosítottam. A nyomásváltozást az egész kísérlet során figyeltem. A reakció végén a reakcióelegyet hűtöttem, majd a nyomást légkörire csökkentettem. A kapott sárgás oldatot közvetlenül GC-MS, illetve királis GC vizsgálatnak vetettem alá.

Összefoglalás

Doktori munkámban hidroformilezési reakciók elemi lépéseinek vizsgálatát tűztem ki célul, melynek során a platina-szén kötésbe történő beékelődési reakciókkal foglalkoztam részletesebben. Vizsgáltam olyan katalizátorrendszerek működését is, ahol a platina difoszfin katalizátor mellett a hagyományosan elterjedt ón(II)-halogenid kokatalizátorok helyett bór-tartalmú vegyületeket használtam fel. Dolgozatom négy nemzetközi folyóiratban megjelent cikken alapszik [117-120]. Legfontosabb eredményeim az alábbiakban foglalhatók össze:

- Pt(PP)(alkil/aril)$_2$, illetve Pt(PP)(X)(alkil/aril) komplexeket állítottam elő, és elvégeztem ezek folyadék, illetve szilárd fázisú szerkezetazonosítását.
- Újfajta ligandumcserés eljárás alapján állítottam elő Pt{(*S*,*S*)-BDPPI(R) (R= Me, Ph, 2-Tioph, Bn) típusú komplexeket.
- Röntgenkrisztallográfiás szerkezet-meghatározási módszereket alkalmazva vizsgáltam a Pt{(*S*,*S*)-BDPP}(Me)I, Pt{(*S*,*S*)-BDPP}I$_2$ és Pt{(*S*,*S*)-BDPP}(Ph)I komplexeket. Megállapítottam, hogy a Pt-BDPP kelát különböző konformációkkal fordulhat elő, valamint a platina körüli kötésszögek erősen függnek a kelát konformációjától.
- Vizsgáltam az etil-diazoacetátból '*in situ*' képződő karbénnek Pt-C kötésbe történő beékelődését. Megállapítottam, hogy a reakció a Pt(PP)(alkil/aril)$_2$ komplexek esetében nem játszódik le. A Pt(PP)X(aril) komplexek esetében inzerció kizárólag a Pt-C kötésbe történt, és a reakciók során a karbénnek csak egyszeri beékelődését figyelhettük meg, azaz termékként csak monoinzertált komplexeket kaptunk. Megállapítható volt továbbá az is, hogy a jól polarizálható jodo ligandum jelenlétében a platina-alkil/aril kötésbe történő beékelődési reakciók nagyobb mértékben játszódtak le.
- Királis ligandum alkalmazásával ((*S*,*S*)-BDPP) vizsgáltam a karbén beékelődési reakció diasztereoszelektivitását, melynek során kiderült, hogy kloro ligandum esetében ez az érték nagyobb, mint jodo ligandumok esetében.
- Vizsgáltam szén-monoxid platina-aril kötésbe történő beékelődését, melynek során kizárólag platina-acil-komplexek képződését figyeltem meg, tehát Pt-X kötésbe nem történt inzerció. A beékelődés mértéke összefüggésben volt mind az aril, mind a halogeno ligandumok minőségével, ezek közül a fenil, illetve jodo származékok bizonyultak a leginkább reakcióképesnek. HP-NMR

spektroszkópia alkalmazásával megállapítottam, hogy a beékelődés mértéke nyomás növelésével is fokozható.

- Pt{(S,S)-BDPP}$(R)_2$ típusú komplexeket $B(C_6F_5)_3$, BPh_3, illetve BF_3 vegyületekkel reagáltatva megfigyeltem, hogy ezek szabad koordinációs helyet alakítanak ki a komplex koordinációs szférájában. Amennyiben a reakció során szén-monoxid, illetve PPh_3 is jelen volt, abban az esetben a [Pt{(*S*,*S*)-BDPP}R(L)]$^+$ típusú kationos komplex képződését figyeltem meg (L= PPh_3, illetve CO).
- Enantioszelektív hidroformilezési reakciókat hajtottam végre, melyben vizsgáltam Pt{(S,S)-BDPP}$(R)_2$, $B(C_6F_5)_3$, illetve BF_3 vegyületekből *'in situ'* előálló katalizátorrendszer aktivitását, valamint a reakció enantioszelektivitását. A kísérletek során a katalizátorrendszer aktívnak bizonyult. Megfigyelhető volt, hogy az enantioszelektivitás összefüggött a katalizátor-prekurzor szerkezetével, az alkalmazott aril ligandum típusával.

Irodalomjegyzék

[1] Ch. Elschenbroich, A Salzer, *Organometallics* VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, 1992.

[2] F.P. Pruchnik, *Organometallic Chemistry of Transition Elements*, Plenum Press, New York 1990, p. 691.

[3] B. Cornils, W.A. Herrmann (Eds.), *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds: A Comrehensive Handbook in Two Volumes*, VCH-Weinheim, New York/Basel/Cambridge/Tokyo, 1996.

[4] R.L. Pruett, US Pat. 3,499,932, (1967), Union Carbide.

[5] B. Cornils, E.G.Kuntz, *J. Organomet Chem*. **502** (1995) 177.

[6] J.A. Godfrey, R.A. Searles, *Chem. Technik* **10** (1981) 1271.

[7] B. Cornils, L. Marko, *Methoden der Organischen Chemie* (Houben – Weyl), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1986.

[8] K.H. Schmidt, *Chem. Ind*. **108** (1985) 762.

[9] L.H. Slaugh, R.D. Mullineaux, *J. Organomet. Chem.* **13** (1968) 469.

[10] C. Dwyer, H. Assumption, J. Coetzee, C. Crause, L. Damoense, M. Kirk, *Coord. Chem. Rev.* **248** (2004) 653.

[11] C. Polas, J.D.E.T. Wilton-Ely, A.M.Z. Slawin, D.F. Foster, P.J. Steynberg, M.J. Green, D.J. Cole-Hamilton, *Dalton Trans*. (2003) 4669.

[12] M.J. Chen, R.J. Klinger, J.W. Rathke, K.W. Kramarz, *Organometallics* **23** (2004) 2701.

[13] A. M. Trzeciak, J.J. Ziolkowski, *Coord. Chem. Rev.* **190-192** (1999) 886.

[14] D.R. Bryant, E. Billig, US Pat. 4,277,627 (1981), Union Carbide.

[15] A.G. Abatjoglou, E. Billig, D.R. Bryant, *Organometallics* **3** (1984) 923.

[16] A.G. Abatjoglou, D.R. Bryant, *Organometallics* **3** (1984) 932.

[17] R.M. Deshpande, S.S.Divekar, R.V. Gholap, R.V. Chaudhari, *J. Mol. Catal.* **67** (1991) 333.

[18] R.A. Dubois, *Organometallics* **3** (1984) 649.

[19] J. Falbe , *New Syntheses with Carbon Monoxide*, Springer-Verlag, New York 1980.

[20] I. Tkatchenko, in: G. Wilkinson (Ed.), *Comprehensive Organometallic Chemistry* (vol. 8), Pergamon Press, Oxford, 1982, p. 101.

[21] R.L.Pruett, *Adv. Organomet. Chem.* **17** (1979) 1.

[22] E. Billig, Eur. Pat. Appl. EP 214,622 (1987); US Pat. 4,769,498, Union Carbide.

[23] E. Billig, A.G. Abatjoglou, D.R. Bryant, Eur.Pat. Appl. EP 213,693 (1987); US Pat. 4,748,261, Union Carbide.

[24] E. Billig, A.G. Abatjoglou, D.R. Bryant, R.E. Merray, M.J. PCT Int. Appl.WO 8503,702 (1985); US Pat. 4,789,753, Union Carbide.

[25] M.P. Lorz, W. Bertleff, M. Roeper, D. Koeffer, Eur. Pat. Appl. EP 472,071 (1992) BASFA.-G.

[26] P.W.N.M. van Leeuwen, G.F. Roobeek, Eur. Pat. Appl. EP 34,986 (1982) and GB Appl 80/41,098 (1980) Shell.

[27] T.J. Devon, G.W. Phillips, T.A. Puckette, J.L. Stavinoha, J.J. Vanderbilt, US Pat. 4,694,109, Kodak.

[28] I.T. Horváth, I. Rábai, *Science* **266** (1994) 72.

[29] I.T. Horváth, I. Rábai, US Pat., 5 463 082 (1995) Exxon.

[30] A. Buhling, J.W. Elgersma, S. Nkrumah, P.C.J. Kamer, P.W.N.M. van Leeuwen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1996) 2143.

[31] A. Buhling, P.C.J. Kamer, P.W.N.M. van Leeuwen, J.W. Elgersma, *J. Mol. Catal.* **116** (1997) 297.

[32] M. Kranenburg, Y.E.M. van der Burgt, P.C.J. Kamer, P.W.N.M. van Leeuwen, K. Goubitz, J. Fraanje, Organometallics **14** (1995) 3081.

[33] A. M. Trzeciak, T Glowiak, R. Grzybek, J.J. Ziolkowski, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1997) 1831.

[34] K.G. Moloy, J.L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995)7696.

[35] P. Braunstein, J. Rose, in: E.W. Abel, F. Gordon, A. Stone, G. Wilkinson, (Eds), Comprehensive Organometallic Chemistry (vol. II), Pergamon, Oxford, 1995.

[36] D. Evans, J.A. Osborn, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* (1968) 3133.

[37] C.K. Brown, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* (1970) 2753.

[38] H. Bahrmann, H. Bach, C.D. Frohling, H.J. Kleiner, P. Lappe, D. Peters, D. Regnat, W.A. Herrmann, *J. Mol. Catal. A Chem.* **116** (1997) 49.

[39] K.Tamao, Y. Yamamoto, H. Matsumoto, N. Miyake, M. Kumada, *Tetrahedron Lett*. **16** (1977) 1389.

[40] W.A. Herrmann, C.W. Kohlpainter, R.B. Manatsberger, H. Bahrmann, H. Kottmann, *J. Mol. Catal. A Chem.* **97** (1995) 65.

[41] M. Beller, B. Cornils, C.D. Frohling, C.W. Kohlpaintner, *J. Mol. Catal. A Chem.* **104** (1995) 17.

[42] J. Chatt, B.L. Shaw, *J. Chem. Soc*. (1962) 5075.

[43] J. Chatt, R.S. Coffey, A. Gough, D.T. Thompson, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 190.

[44] G. Dolchetti, R. Pietripaolo, U. Belluco, *Inorg. Chem*. **9** (1970) 553.

[45] F.R. Hartley, *Chem. Rev.* **69** (1969) 799.

[46] F.R. Hartley, *The Chemistry of Platinum and Palladium*, Appl. Science Publ., London, (1973).

[47] G. Booth, J. Chatt, *Proc. Chem. Soc.* (1961) 67.

[48] G. Booth, J. Chatt, *J. Chem. Soc. A* (1966) 634.

[49] P.E. Garrou, R.F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 4115.

[50] J.C. Bailar Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 1592.

[51] I. Schwager, J.F. Knifton, *J. Catal.* **45** (1976) 256.

[52] F. Ancillotti, M. Lami, M. Marchionna, *J. Mol. Catal*. **58** (1990) 331, 345.

[53] F. Ancillotti, M. Lami, M. Marchionna, *J. Mol. Catal*. **63** (1990) 37.

[54] F. Ancillotti, M. Lami, M. Marchionna, *J. Mol. Catal*. **66** (1991) 37.

[55] C. Botteghi, S. Paganelli, U. Matteoli, A. Scrivanti, R.Ciorciaro, L.M. Venanzi, *Helv. Chim. Acta* **73** (1990) 284.

[56] S. Paganelli, U. Matteoli, A. Scrivanti, *J. Organomet. Chem*. **397** (1990) 119.

[57] J.K. Stille, G. Parinello, *J. Mol. Catal.* **21** (1983) 203.

[58] P.A. McNeil, N.K. Roberts, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 2273.

[59.] C.P. Casey, S.C. Martins, M.A. Fagan, *J. Am. Chem. Soc*. **126** (2004) 5585.

[60] G.W. Parshall, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 5367.

[61] G.W. Parshall, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 704.

[62] J. Chatt, L.A. Dunkanson, B.L. Shaw, *Chem. Ind.* (London) (1958) 859.

[63] J. Chatt, L.A. Dunkanson, B.L. Shaw, L.M. Venanzi, *Discuss. Faraday Soc*. **26** (1958) 131.

[64] L. Kollár, G. Szalontai, J. Organomet. Chem. **421** (1991) 341.

[65] R.F. Heck, D.S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 4023.

[66] B. Cornils, in *New Syntheses with Carbon Monoxide,* (J. Falbe Ed.), Springer-Verlag, Berlin. 1980, pp. 1-225.

[67] M. van Boven, N. Alemdaroglu, J.M.L. Penninger, *J. Organomet. Chem.* **84** (1975) 65.

[68] R. Whyman, *J. Organomet. Chem.* **66** (1974) C23.

[69] R. Whyman, *J. Organomet. Chem.* **81** (1974) 97.

[70] Y. Vigranenko, V.A. Rybakov, V.V. Kashina, B.P. Tarasov, *Kinet. Katal.* **37** (1996) 524.

[71] J.P. Collman, L.S. Hegedüs, J.R. Norton, R.G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry,* University Science Books: Mill Valley, California, 1987, pp. 621-630.

[72] P. Taylor, M. Orchin, *J. Am. Chem. Soc*. **93** (1971) 6504.

[73] M. Bianchi, F. Piacenti, P.Frediani, U. Matteoli, *J. Organomet. Chem.* **137** (1977) 361.

[74] M. Bianchi, F. Piacenti, P.Frediani, U. Matteoli, *J. Organomet. Chem.* **135** (1977) 387.

[75] F. Piacenti, M. Bianchi, P. Frediani, U. Matteoli, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1976) 789.

[76] L.H. Shlaugh, R.D. Mullineaux, R. Develop, BE Pat. **606** (1962) 408.

[77] W.W. Spooncer, A.C. Jones, L.H. Slaugh, *J. Organomet. Chem*. **18** (1969) 327.

[78] G. Yagupsky, C.K. Brown, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* (1970) 1392.

[79] J.P. Collman, J.A. Belmont, J.I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc*. **105** (1983) 7288.

[80] M.E. Broussard, B. Juma, S.G. Train, W.-J. Peng, S.A. Laneman, G.G. Stanley, *Science,* **260** (1993) 1784.

[81] G. Süss-Fink, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*. **33** (1994) 67.

[82] G.J.H. Buisman,M.E. Martin, E.J. Vos, A. Klootwijk, P.C.J. Kamer, P.W.N.M. van Leeuwen, *Tetrahedron Asymmetry*, **6** (1995) 719.

[83] T. Horiuchi, E. Shirakawa, K. Nozaki, H. Takaya, *Organometallics*, **16** (1997) 2981.

[84] C.Y. Hsu, *Ph.D. Dissertation*, (1974); C.A. 82, 154899 (1975).

[85] M. Gomez, G. Muller, D. Sainz, J. Sales, *Organometallics*, **10** (1991) 4036.

[86] G.K. Anderson, H.C. Clark, J.A. Davies, *Organometallics*, **1** (1982) 64.

[87] A. Scrivanti, C. Botteghi, L. Toniolo, A. Berton, *J. Org. Chem.* **344** (1988) 261.

[88] P.W.N.M. van Leeuwen, C.S. Roobeek, H. van der Heijden, *J. Am. Chem. Soc*. **116** (1994) 12117.

[89] P.W.N.M. van Leeuwen, C.S. Roobeek, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **114** (1995) 73.

[90] P.E. Garrou, R.F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 4115.

[91] I. Tóth, C.J. Elsevier, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1993) 529.

[92] I. Tóth, T. Kégl, C.J. Elsevier, L. Kollár, *Inorg.Chem.* **33** (1994) 5708.

[93] H. Berke, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 7224.

[94] N. Koga, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 7230.

[95] N. Koga, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 6139.

[96] R.J. Cross, J.Gemmill, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1981) 2317.

[97] G.K. Anderson, R.J. Cross, *Acc. Chem. Res.* **17** (1984) 67.

[98] G.K. Anderson, G.J. Lumetta, *Organometallics*, **4** (1985) 1542.

[99] A.J. Paviglianiti, D.J. Min, W.C. Fultz, J.L. Burmeister, *Inorg. Chim. Acta* **159** (1989) 65.

[100] G.P.C.M. Decker, C.J. Elsevier, K. Vrieze, P.W. N.M. van Leeuwen, *Organometallics* **11** (1992) 1598.

[101] F.D. Mango, I. Dvoretzky, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 1654.

[102] H. Werner, J.H. Richards, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 4976.

[103] D.J. Cardin, B. Cetinkaya, E. Cetinkaya, M.F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*. (1973) 514.

[104] R.C. Brady, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 6181.

[105] W.A. Herrmann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17** (1978) 800.

[106] R. Bertani, M. Biasiolo, K. Darini, R.A. Michelin, M. Mozzon, F. Visentin, L. Zanotto, *J. Organomet. Chem.* **642** (2002) 37.

[107] R. McCrindle, G.J. Arsenault, R. Farwaha, M.J. Hampden-Smith, A.J. McAlees, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1986) 943.

[108] P. Bergamini, E. Costa, S. Sostero, A.G. Orpen, P.G. Pringle, *Organometallics* **10** (1991) 2989.

[109] P. Bergamini, E. Costa, S. Sostero, A.G. Orpen, P.G. Pringle, *Organometallics* **11** (1992) 3880.

[110] P. Bergamini, E. Costa, P. Cramer, J. Hogg, A.G. Orpen, P.G. Pringle, *Organometallics* **13** (1994) 1059.

[111] G. Petőcz, L. Jánosi, W. Weissensteiner, Zs. Csók, Z. Berente, L. Kollár, *Inorg. Chim. Acta* **303** (2000) 300.

[112] D. Fernández, P. Sevillano, M. I. García-Seijo, A. Castiñeiras, L. Jánosi, Z. Berente, L. Kollár and M. E. García-Fernández, *Inorg. Chim. Acta* **312** (2001) 40.

[113] M.I. García-Seijo, A. Castiñeiras, B. Mahieu, L. Jánosi, Z. Berente, L. Kollár, M.E. García-Fernández, *Polyhedron* **20** (9-10) (2001) 855.

[114] L. Jánosi, T. Kégl, L. Hajba, Z. Berente, L. Kollár, *Inorg. Chim. Acta* **316** (1-2) (2001) 135.

[115] H.C. Clark, L.E. Manzer, *J. Organomet. Chem.* **59** (1973) 411.

[116] C. Eaborn, K.J. Odell, A. Pidcock, *J.C.S. Dalton* (1978) 357.

[117] L. Jánosi, L. Kollár, P. Macchi, A. Sironi, *J.Organomet.Chem.* **691** (2006) 2846-2852.

[118] L. Jánosi, L. Kollár, P. Macchi, A. Sironi, *Trans. Met. Chem.* **32** (2007) 746-752.

[119] L. Jánosi, L. Kollár, *Trans. Met. Chem.* **33** (2008) 317-321.

[120] L. Jánosi, T. Kégl, L. Kollár, *J.Organomet.Chem.* **693** (2008) 1127-1135.

[121] Z. Yu, J.M.Wittbrodt, M.J. Heeg, H.b. Schlegel, C.H. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000) 9338.

[122] M. Ganesan, F.P. Gabbai, *Organometallics* **23** (2004) 4608.

[123] C.P. Casey, P.J. Fagan, W.H. Miles, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 1134.

[124] J.R. Wigginton, S.J. Trepanier, R. McDonald, M.J. Ferguson, M. Cowie, *Organometallics* **24** (2005) 6194.

Köszönetnyilvánítás

Mindenek előtt témavezetőmnek, Dr Kollár László professzor úrnak szeretnék köszönetet mondani, nemcsak azért a sok tudásért és segítségért melyet tőle kaptam, hanem, hogy a kémiát, és azon belül is a koordinációs kémiát megszerettette velem.

Köszönetemet szeretném kifejezni továbbá a Pécsi Tudományegyetem Szervetlen Kémia Tanszéke valamennyi dolgozójának munkám során nyújtott támogatásukért.

Továbbá köszönöm Dr Berente Zoltánnak, és Dr Kégl Tamásnak az NMR, illetve katalitikus kísérletekben nyújtott segítségét, valamint Páll Csabának a dolgozat szerkesztéséhez adott tanácsait és segítségét.