

PÉCSI TUDOMÁNYEGYETEM

Kémia Doktori Iskola

Koordinációs kémiai és homogénkatalitikus vizsgálatok ionfolyadékokban

PhD értekezés

Rangits Gábor

Témavezető:

Dr. Kollár László

a kémia tudomány doktora
tanszékvezető egyetemi tanár

PÉCS, 2008

Tartalomjegyzék

Bevezetés	1
Rövidítések jegyzéke	3
1. Irodalmi összefoglaló	4
1.1. Homogénkatalitikus karbonilezési reakciók típusai	4
1.1.1. Alkének hidroformilezése	4
1.1.1.1. Hidroformilezés kobalt katalizátorokkal	6
1.1.1.2. Hidroformilezés ródiium katalizátorokkal	6
1.1.1.3. Hidroformilezés platina katalizátorokkal	7
1.1.1.4. Hidroformilezés ruténium katalizátorokkal	8
1.1.2. Olefinek hidroalkoxi-karbonilezése	9
1.1.3. Enol-triflátok és jódalkének hidroalkoxi- és aminokarbonilezési reakciói	10
1.1.4. Enol-triflátok és jódalkének karbonilatív kapcsolási reakciói (Stille, Suzuki, Sonogashira)	11
1.1.5. Aril-triflátok és jód-aromások karbonilatív kapcsolási reakciói	13
1.1.6. Karbonilatív gyűrűzárási reakciók (Pauson-Khand reakció)	15
1.2. Homogénkatalitikus reakciók alternatív oldószerekben	15
1.2.1. Kétfázisú homogénkatalitikus reakciók	16
1.2.2. Ionfolyadékok alkalmazása homogénkatalitikus reakciókban	17
1.3. Ionfolyadékok	19
1.3.1. Ionfolyadékok típusai	19
1.3.2. Ionfolyadékok szintézisének lehetséges útjai	22
2. Eredmények	25
2.1. A kísérleti munka célja	25
2.2. Új ionfolyadékok szintézise	25
2.2.1. Ionfolyadékok előállítása 1-metil-imidazol kiindulási anyag alkalmazásával	25
2.2.2. $[\text{GaCl}_4]^-$ aniont tartalmazó ionfolyadékok szintézise és jellemzése	27
2.2.3. $[\text{SnCl}_3]^-$ aniont tartalmazó ionfolyadék szintézise	29
2.3. Koordinációs kémiai vizsgálatok ionfolyadékokban	29
2.3.1. Koordinációs kémiai vizsgálatok $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ ionfolyadékban	29
2.3.1.1. Platina-difoszfín-ón(II)-klorid rendszerek ^{31}P NMR vizsgálata	29
2.3.1.2. Platina-difoszfín-ón(II)-klorid rendszerek reakciója trifenil-foszfínnal	33
2.3.1.3. Platina-difoszfín-ón(II)-klorid rendszerek reakciója difoszfínokkal	34
2.3.1.4. Cianokomplex keletkezése (kloro-ciano ligandumcserével) ionfolyadékban; ^{31}P NMR és ^{13}C NMR vizsgálatok	39
2.3.1.5. A $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ ionfolyadék komplex anionjának mellékreakciói (a reakciók követése ^{31}P NMR segítségével)	41
2.3.2. Komplexek vizsgálata $[\text{GaCl}_4]^-$ aniont tartalmazó ionfolyadékokban	43
2.4. Hidroalkoxi-karbonilezési reakciók ionfolyadékokban	45
2.4.1. Hidroalkoxi-karbonilezések $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ és $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ ionfolyadékokban	45
2.4.1.1. Hidroalkoxi-karbonilezés $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ ionfolyadékban	46
2.4.1.2. Hidroalkoxi-karbonilezés $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ ionfolyadékban	47
2.4.2. Hidroetoxi-karbonilezés különböző ionfolyadékokban	50
2.5. Hidroformilezési reakciók ionfolyadékokban	53

3. Kísérleti rész	55
3.1. Vegyszerek	55
3.2. Analitikai módszerek	55
3.3. Vegyületek előállítása	56
3.4. Hidroalkoxikarbonilezési reakciók leírása	59
3.5. Hidroformilezési reakciók leírása	59
Összefoglalás	60
Irodalomjegyzék	64
Mellékeltek	70
Köszönetnyilvánítás	79

Bevezetés

Az átmenetifém-komplexek által katalizált homogénkatalitikus reakciók során a karbonil-származékok igen széles skálája állítható elő laboratóriumi és ipari méretekben egyaránt. Utóbbira napjainkban is példaként említhetők a propén hidroformilezése során (évente kb. 4,5 millió tonna mennyiségben) nyert műanyagipari alapanyagok [1, 2] míg laboratóriumban főként optikailag aktív aldehidek, karbonsavak, észterek, amidok kerülnek előtérbe, amelyek fontos intermediereként szerepelnek a gyógyszer- és növényvédőszer-kémiában és a preparatív kémia különböző területein.

A hidroformilezési reakció megvalósításához kezdetben kobalt-karbonil komplexeket (dikobalt-oktakarbonilt és annak foszfin-szubsztituált származékait) használtak katalizátorként [3], később áttértek a ródiium-komplexek használatára az enyhébb reakciókörülmények és a kitűnő regioszelektivitás miatt. A hetvenes évek végétől egyre nagyobb figyelem irányult a platina - tercier foszfin - ön(II)-klorid rendszerek katalitikus tulajdonságainak vizsgálatára. Bár ezen komplexek katalitikus aktivitása elmarad a ródiium tartalmú katalizátorokétól, aszimmetrikus hidroformilezési reakciókban történő alkalmazásukkal azonban kiemelkedő optikai hozamok érhetők el.

A különböző típusú oldószer alkalmazása mind a homogénkatalitikus reakciók mechanizmusának vizsgálata, mind technológiai szempontok miatt a kezdetektől az érdeklődés homlokterében áll. A kétfázisú folyadék-folyadék rendszerek alkalmazása már több évtizeddel ezelőtt felmerült. Ebben az esetben a homogén katalizátorként szolgáló komplexek szerkezetét általában úgy alakítjuk, hogy az a poláris fázisban oldható legyen. Ily módon elérhető, hogy a kevésbé poláris (szerves) fázisban oldódó termék könnyen elkülöníthető, a leggyakrabban vízben oldott katalizátor visszaforgatása egyszerű fázisválasztással megoldható [4, 5]. A gyakorlati megoldásokat vizsgálva a legtöbb esetben azt látjuk, hogy kizárólag a szubsztrátum és a termék képezi a szerves fázist. Vizes fázis használata több esetben kifejezetten hátráltatja a termékképződést azáltal, hogy a vízmolekulák a fém aktív központjához koordinálódnak vagy a fém-szén kötéssel reagálnak [6, 7]. A víz-szerves kétfázisú rendszerek ezen hátrányos tulajdonsága kiküszöbölhető a perfluorozott szénhidrogének — mint a szerves oldószer nagy részével nem elegyedő 'második fázis' — alkalmazásával [8, 9].

A katalizátorként alkalmazott átmenetifém-komplexek viszonylag drágák, ezért a termékektől történő elválasztásuk, újrahasznosításuk érdekében újabb és újabb módszereket dolgoznak ki.

Egyik ilyen ígéretes kutatási irány az ionfolyadékok mint potenciális új oldószerek alkalmazása. Ily módon e hátrányok egy része kiküszöbölhető. Az ionos reakcióközeg speciális kémiai tulajdonságai révén sok esetben kétfázisú reakciót is lehetővé tesz. A különböző összetételű ionfolyadékok hallatlan előnye a szerves oldószerekkel szemben, hogy gyakorlatilag nincs mérhető gőznyomásuk, nem párolognak. E tulajdonságot kihasználva a termékek az ionfolyadékban oldott katalizátoroktól desztillációval könnyen elválaszthatók. A termék ezért tisztább, kinyerése gazdaságosabb. A katalizátort tartalmazó ionos fázis ezután újra felhasználható.

Az ionfolyadékokat mostanában a „tiszta reakciók” és a „zöldkémia” ígéretes oldószereiként emlegetik. A „zöld oldószer” elnevezés sok szempontból helytállóan tűnik, azonban felhalmozódásuk, esetleges toxicitásuk felderítése további vizsgálatokat igényel.

Az utóbbi évtizedben az ionfolyadékokat az elektrokémiai folyamatok, hagyományos szerves szintetikus reakciók mellett (az 'Irodalmi összefoglaló'-ban részletesebben ismertetett) számos homogénkatalitikus reakció oldószereként is használták [10]. Ezen kívül katalizátor hordozóként, illetve katalizátorként is alkalmazhatók, oldatok, keverékek alkotóinak szétválasztására, extrakciójára is felhasználhatók.

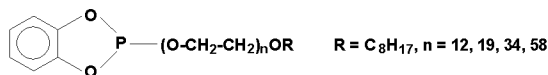
Meglepő, hogy az egyre komolyabb gyakorlati felhasználás ellenére az oldatban található komplexek szerkezetére vonatkozóan csak néhány utalás található a szakirodalomban.

Kutatómunkám során ezért a hidroformilezési reakció egyik aktív katalizátor-típusának, a platina-foszfin-ón(II)-klorid rendszernek koordinációs kémiai vizsgálatával, a katalizátor prekursoroként szolgáló komplexek elemi (szubsztitúciós, ligandumcsere) reakcióival foglalkoztam. A gyakorlati (katalitikus) felhasználáson túl választásomat két tényező befolyásolta. Egyrészt a platina-foszfin rendszerek kinetikailag inertek és termodinamikailag stabilisak, ennek következtében spektroszkópai módszerekkel általában jól vizsgálhatók, másrészt a komplex elegy számos $I=1/2$ magspinű, NMR vizsgálatok szempontjából rendkívül előnyösen használható NMR aktív nuklidot (^{195}Pt , ^{31}P , ^{13}C , ^1H , ^{117}Sn , ^{119}Sn) tartalmaz, melyek csatolási állandói diagnosztikus jelentőségűek a komplex szerkezetének felderítése szempontjából.

A platinakomplexekkel folytatott vizsgálataink további célja, hogy a kinetikailag kevésbé inert, — az átmenetifémek közül szintetikus reakciókban talán legelterjedtebben használt, a platina koordinációs kémiájával sok hasonlóságot mutató — palládium-komplexek ionfolyadékokban kialakuló aktív intermedierjeiről is információt nyerjünk.

Rövidítések jegyzéke

acac	acetil-acetonát
[BMIM][BF ₄]	[1-butil-3-metil-imidazólium][tetrafluoro-borát]
[BMIM][PF ₆]	[1-butil-3-metil-imidazólium][hexafluoro-foszfát]
bco-dbp	2,3-bisz(5H-dibenzofoszfól-5-il-metil)-biciklo[2.2.2]oktán
bdpp	2,4-bisz(difenilfoszfino)-pentán
dca ⁻	diciánamid
chiraphos	2,3-bisz(difenilfoszfino)-bután
diop	2,2-dimetil-4,5-bisz(difenilfoszfino-metil)-1,3-dioxolán
diop-dbp	2,2-dimetil-4,5-bisz(5H-dibenzofoszfól-5-il-metil)-1,3-dioxolán
dppc	1,2-bisz(difenilfoszfino)-etán
dppp	1,3-bisz(difenilfoszfino)-propán
dppb	1,4-bisz(difenilfoszfino)-bután
dppf	1,1'-bisz(difenilfoszfino)-ferrocént
[EMIM][BF ₄]	[etil-metil-imidazólium][tetrafluoro-borát]
nmdpp	neomentil-difenil-foszfín
OPGPP	oktilpoliglikol-fenilén-foszfít
Ph	fenil
PhCN	benzonitril
prophos	1,2-bisz(difenilfoszfino)-propán
Tf	trifilil (CF ₃ SO ₂ -)
TFSI	bisz(trifluormetil-szulfonil)-imid
Tos	tozil (4-H ₃ CC ₆ H ₄ SO ₂ -)
TPPTS	trisz(3-szulfonatofenil)-foszfín
TSAC	2,2,2-trifluor-N-(trifluormetil-szulfonil)-acetamid
xantphos	4,5-bisz(difenilfoszfino)-9,9-dimetilxantén



1. Irodalmi összefoglaló

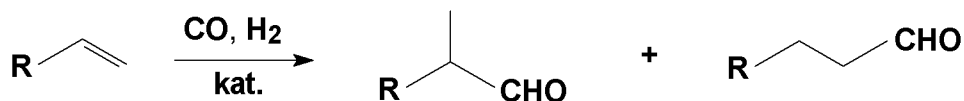
Tekintettel a homogénkatalitikus reakciók ipari és laboratóriumi jelentőségére, az irodalmi összefoglalóban kísérletet teszek a homogénkatalitikus karbonilezési reakciók leggyakoribb típusainak bemutatására, e reakciók kétfázisú rendszerekben, majd ionfolyadékokban történő alkalmazásának áttekintésére.

1.1. Homogénkatalitikus karbonilezési reakciók típusai

Egyik leggyakoribb — és tudománytörténeti szempontból legrégebbi — homogénkatalitikus karbonilezési reakció a hidroformilezés [11]. Emellett röviden ismertetem az alkoxikarbonilezési, aminokarbonilezési, valamint a különböző karbonilatív kapcsolási (Stille, Suzuki, Sonogashira) és gyűrűzárási (Pauson-Khand) reakciókat.

1.1.1. Alkének hidroformilezése

Alkének hidroformilezésekor a kiindulási vegyületek átmenetifém katalizátorok jelenlétében szén-monoxiddal és hidrogénnel reagálnak, a folyamat végén aldehid regioizomereket kapunk (1. ábra).



1. ábra Olefinek hidroformilezése

A hidroformilezést 1938-ban Otto Roelen a kobalt katalizátorok jelenlétében lejátszódó Fischer-Tropsch szintézis tanulmányozása során fedezte fel akkor, amikor a szintézisnél keletkező etilént visszavezette a reaktorba. Karbonilvegyületek keletkezését észlelte és hamarosan rájött, hogy az olefinek átalakítása aldehidekké főreakcióvá tehető, ha megnöveli a szintézishez használt szintézisgáz nyomását és csökkenti a reakció hőmérsékletét. [11]

Kezdetben kobalt-, ruténium- és ródium-tartalmú, a hetvenes évek végétől kezdődően (az optikailag aktív formil-termékek iránti igény erősödésével) platina-tartalmú katalizátorokat használtak. A katalizátorrendszerek reakciókörülményeit a 2. ábra mutatja.

Katalizátor	Nyomás (CO + H ₂), [bar]	Hőmérséklet [C°]
Co	200-300	140-160
Rh + PPh ₃	30-50	100-130
Pt + difoszfín + SnCl ₂	100	100

2. ábra Hidroformilezés legfontosabb katalizátorai

A nyílt láncú olefinek esetén (propilén, hexén, oktén) keletkező lineáris aldehid értékesebb termék, a normál-/izo-butiraldehid arány a reakció hőmérsékletének csökkentésével nő. Aromás olefineknél (sztirol) ezzel szemben az elágazó, királis termék elérése a cél.

A kezdetben alkalmazott ródiium-karbonil katalizátorokkal 1:1 arányban kaptak normál és izobutiraldehidet. Amennyiben a hidroformilezési reakciót ródiiumkatalizátorral, nagy feleslegben alkalmazott PPh₃ jelenlétében (gyakorlatilag PPh₃ olvadékban) hajtják végre, a kialakuló HRh(CO)(PPh₃)₃ komplex igen aktív s egyben jó (92:8) normál:izo arányt is biztosít, mert a foszfín-ligandumok elektrondonor tulajdonsága miatt a komplexben kötött hidrogén erősen (a HCo(CO)₄-nél erőbben) hidrides jellegű. Minél hidridesebb jellegű a fém-hidrogén kötés hidrogénatomja, annál nagyobb az esélye az anti-Markovnyikov típusú addíciónak, azaz annál több egyenes láncú aldehid keletkezik. Érdekes, hogy míg kobalt-karbonilok esetén tercier-foszfín ligandumok hozzáadására a hidroformilező aktivitás nagymértékben (mintegy századrészre) csökken, addig ródiium-komplexek esetén a kismértékű aktivitás-csökkenés mellett a regio szelektivitás látványosan tolódik a lineáris regioizomer képződésének irányába [3].

A könnyen hozzáférhető, olcsó trifenil-foszfín mellett ligandumként számos tercier foszfín alkalmazható. Sztirol aszimmetrikus hidroformilezése során az egyik leghatékonyabb ligandum a triaril-foszfítok családjába tartozik (81-91%-os regio szelektivitás mellett 84-97%-os enantioszelektivitás) [12].

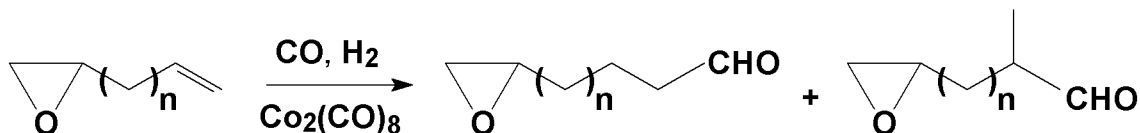
Az évente a hidroformilezési reakció kutatási területen százas nagyságrendben megjelenő közlemények közül megpróbáltam kiválogatni a legnagyobb szakmai hatással bíró, legjobb paraméterekkel (konverzió, kemo-, regio- vagy enantioszelektivitás) rendelkező eredményeket.

1.1.1.1. Hidroformilezés kobalt katalizátorokkal

Ipari folyamatokban hidroformilező katalizátorként gyakran a többi fémhez (Rh, Pt, Ru) viszonyítva olcsó kobaltot alkalmaznak, noha a ródium tartalmú rendszerek aktivitása sokkal erőteljesebb (a kobalt tartalmú katalizátorok a hidrogénezési folyamatokat nagymértékben segítik, ezáltal a várt aldehidek mennyisége csökken). Oxigéntartalmú üzemanyagok előállítása során a kobalt heterogén rendszerben fejt ki hatását (aktív szén, SiO₂, Al₂O₃ hordozóanyagok felületén), mely kevés ródium, palládium vagy platina hozzáadásával látványosan fokozható. Jelentősége homogénkatalitikus reakciókban sem elhanyagolható.

Acetonitrilben 1/60 molarányban oldott Co/PPh₃ jelenlétében 7 óra alatt (80 °C, 60 bar) a kiindulási 1-hexénnek ugyan 70%-a változatlanul megmarad, a reakcióban kizárólagosan keletkező heptanal 75%-a lineáris [13]. Azonos körülmények között AsPh₃ és SbPh₃ ligandumokkal alacsonyabb konverzió, kemo- és regioselektivitás érhető el.

1,2-Epoxi-hex-5-én toluolban Co₂(CO)₈ katalizátorral 98%-os konverzióval, 99%-os kemoszelektivitással hidroformilezhető (3. ábra), lineáris aldehyd keletkezik nagyobb (54%) mennyiségben [14].



3. ábra Epoxi-alkének hidroformilezése

1.1.1.2. Hidroformilezés ródium katalizátorokkal

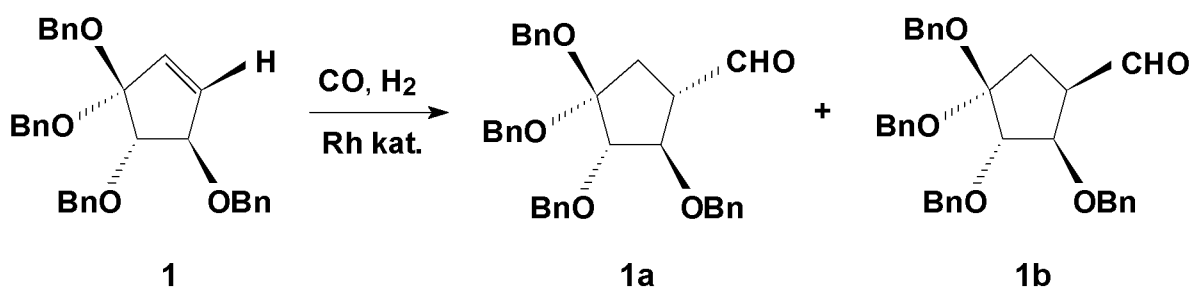
1-Hexén és 1-oktén heptán oldószerben 99%-os konverzióval, 96%-os kemoszelektivitással alakítható OPGPP (n=58) /Rh(acac)(CO)₂ katalizátor rendszerrel főként lineáris aldehyddé. Ugyanezen körülmények között 1-decénből, 1-dodecénből és 1-tetradecénből (a szénatomszám növekedésével) csökkenő konverzióval (99%, 97%, 94%) és kemoszelektivitással (97%, 96%, 90%) keletkeznek nagyrészt elágazó termékek [15].

Heptánban 1-decén hidroformilezésekor a hőmérséklet növelésével (60-100 °C) mind a konverzió (31-99%), mind az aldehidek mennyisége (25-95%) nő, s míg 60 °C-on a lineáris, 90 °C fölött az elágazó forma túlsúlyát tapasztaljuk [15].

1-Oktén hidroformilezési reakciója során diklórometánban főleg lineáris termék (n-nonanal) keletkezik a reakciókörülményektől függő (60 °C, 16 óra) akár 100%-os konverzióval és kemoszelektivitással. A katalizátorok folyamatosan bővülő köre lehetővé teszi a reakciókörülmények megfelelő „hangolását” [16, 17].

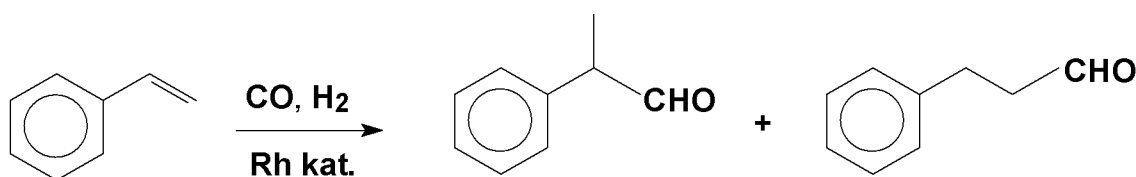
1,2-Epoxi-but-3-én, 1,2-epoxi-hex-5-én, 1,2-epoxi-okt-7-én és 1,2-epoxi-dec-9-én alkalmas katalizátorral toluolban 99%-os konverzióval és kemoszelektivitással alakítható (3. ábra) főként lineáris aldehiddé [14].

Módosított ciklopenténből ugyancsak toluolban [(PPh₃)₃RhCl] (Wilkinson-katalizátor) jelenlétében teljes konverzióval és kemoszelektivitással nyerhető **1a** és **1b** aldehid [18].



4. ábra Ciklopentén-származék hidroformilezése

Sztirol esetén (5. ábra) diklórometánban a folyamat 25 °C-on magas (97%) regioselektivitása a hőmérséklet növelésével csökken (92%). A reakció konverziója az alkalmazott katalizátortól és hőmérséklettől nagymértékben függ, 60 °C-on 16 óra alatt közel teljessé (98%) tehető [17].



5. ábra Sztirol hidroformilezése

1.1.1.3. Hidroformilezés platina katalizátorokkal

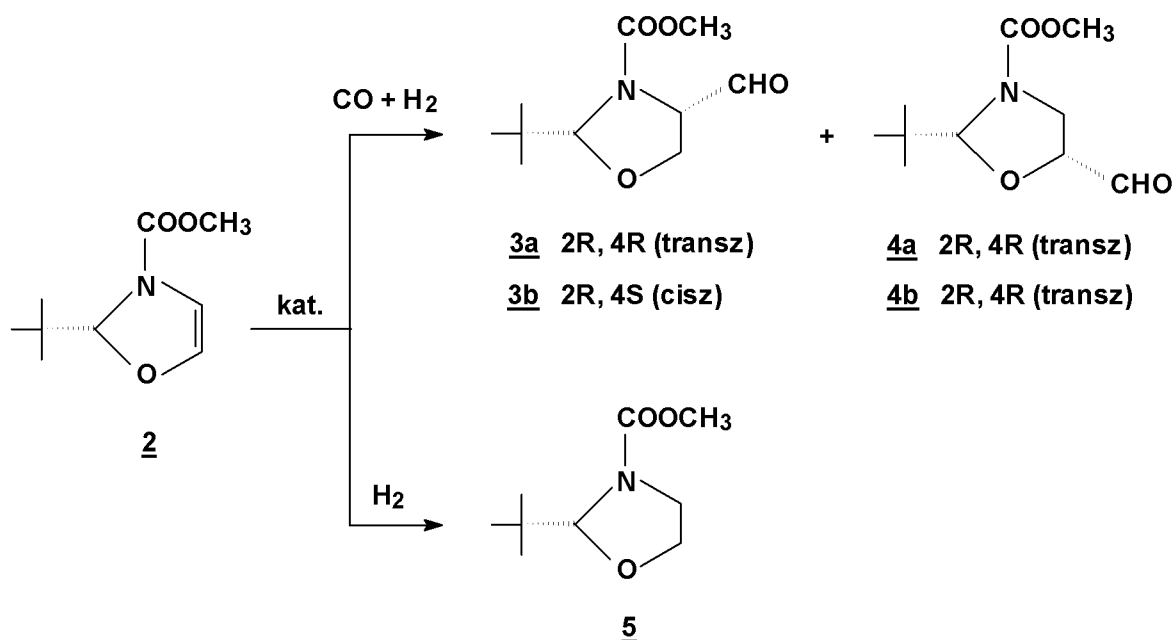
A ródium tartalmú katalizátorok kitűnő hatásfokát a platina tartalmú 'in situ' rendszerek csak megközelítik ugyan, széleskörű alkalmazásukat a sok esetben rendkívüli optikai hozam indokolja [19-21].

Az első aszimmetrikus hidroformilezési reakciót $\text{PtCl}_2(\text{nmdpp}) + \text{SnCl}_2$ katalizátorrendszer jelenlétében, 2-metil-1-butén szubsztrátummal hajtották végre [22].

A továbbiakban — a kelátképző ligandum fontosságát felismerve — optikailag aktív foszfinokat alkalmaztak: diop [23-27], chiraphos [28], diop-dbp [29], bco-dbp [30, 31].

Az 6. ábrán látható reakcióban $\text{PtCl}_2(\text{bdpp}) + \text{SnCl}_2$ illetve $\text{PtCl}_2(\text{dppb}) + \text{SnCl}_2$ katalizátorrendszerrel toluolban az aldehid termékek szinte kizárólag transz helyzetűek [32].

Ugyancsak toluolban sztirol hidroformilezése során jó kemoszelektivitással (95-98%) képződnek aldehidek $\text{PtCl}_2(\text{bdpp}) + \text{SnF}_2$ jelenlétében. Diklórmetánban $\text{PtCl}_2(\text{bdpp}) + \text{SnCl}_2$ esetén jobb konverzióval ugyanilyen kemoszelektivitás mellett a regioselektivitás (elágazó/lineáris) látványosan nő [33].



6. ábra 1,3-oxazolin-származék hidroformilezése

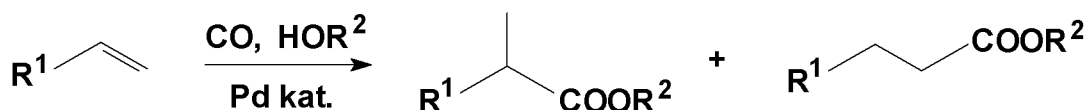
1.1.1.4. Hidroformilezés ruténium katalizátorokkal

Míg enantioszelektív hidrogénezési reakciók katalíziséhez a ruténium kiválóan alkalmas [34-37], hozzá hidroformilezési reakciókban (az előzőekben említett katalizátorokhoz képest) szerényebb eredmények köthetők.

OPGPP (n=58) / $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ katalizátor rendszer jelenlétében heptánban 1-decénből 96%-os konverzióval 70%-ban keletkeznek undekanal regioizomerek [15].

1.1.2. Olefinek hidroalkoxi-karbonilezése

Hidroalkoxi-karbonilezés során az olefinek (vagy acetilének) szén-monoxiddal és alkohollal (HX komponens) reagálnak átmenetifém-komplexek jelenlétében, a folyamat eredményeként észter regioizomereket kapunk (7. ábra).

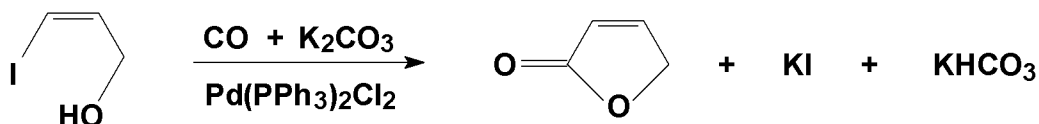


7. ábra Olefinek hidroalkoxi-karbonilezése

A palládium-katalizált karbonilezési reakciók számos funkciós csoporttal szemben toleránsak, fontos részét képezik természetes vagy biológiailag aktív intermedierek szelektív szintézisének. Mint ahogy a legtöbb átmenetifém ionnak, a Pd(0)-nak és a Pd(II)-nek is az a sajátossága, hogy olyan kis molekulákat aktiválnak — mint például a hidrogén vagy a szén-monoxid —, amelyek alapvetően nem reakcióképesek a szerves vegyületekkel szemben. Az aktiválás a koordinációs szférában következik be. A központi fématomhoz a reagenseken kívül különféle ligandumok is kapcsolód(hat)nak. Mivel a koordinációs szféra tulajdonságai erős hatást gyakorolnak a reakció folyamatára, a ligandumok megválasztása kulcskérdés a szelektív katalízisben.

Vinil-halogenidek jó hozammal alakíthatók át észterré. A kiindulási vegyületek sztereokémiája a karbonilezési reakcióban túlnyomórészt változatlan marad, ha enyhe reakció körülmények mellett palládium-triaril-foszfín katalizátort alkalmaznak [38].

1-Bróm- és 1-jód-1-propén-3-ol kiindulási vegyületekből szén-monoxid atmoszférában hasonló körülmények között γ -lakton szintetizálható (8. ábra) [39].

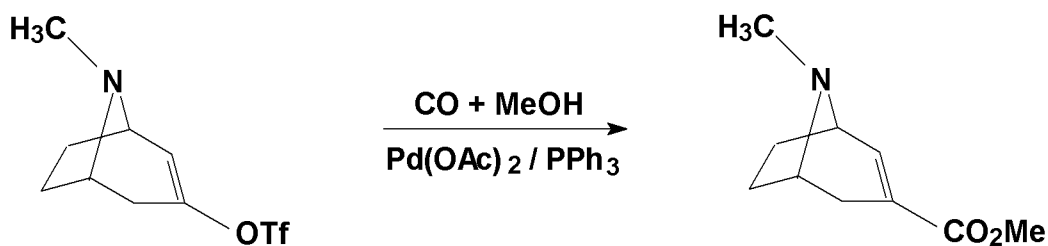


8. ábra γ -lakton előállítása

1.1.3. Enol-triflátok és jódkének hidroalkoxi- és aminokarbonilezési reakciói

Enol-triflátok a megfelelő ketonokból egyszerűen előállíthatók. Az OTf kitűnő távozó csoport, a nukleofilként alkalmazott alkohol vagy amin jelenlétében palládium-katalizált reakcióban könnyen képezhetők észterek, amidok. A kiváló hozamok és enyhe reakciókörülmények ellenére azonban az enol-triflátok alkalmazása több szempontból kedvezőtlen. Az enol-triflátokat trifil-anhidrid segítségével állítják elő, mely drága és nedvesség-érzékeny. A triflát távozó csoportot tartalmazó kiindulási vegyületek helyett a fluoroszulfonát észterek [40] vagy az alkenil-halogenidek jó alternatívát jelentenek.

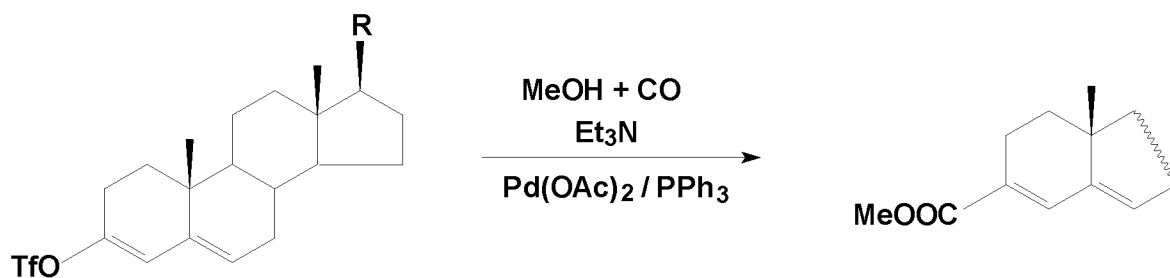
A 3-tropinonból előállított enol-triflát palládiumkatalizált hidroalkoxi-karbonilezése jó hozammal trop-2-én-3-karbonsav észtereket szolgáltat (9. ábra), melyek hidrogénezésével farmakológiai fontosságú $3\alpha/3\beta$ izomerek állíthatók elő [41].



9. ábra Tropinonból előállított enol-triflát alkoxikarbonilezése

A mono- és biciklusos terpének kiváló konverzióval hidroalkoxi-karbonilezhetők $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2/\text{SnCl}_2$ katalizátorrendszerrel a megfelelő *endo*- és *exo*-izomerek keletkezése mellett [42].

Gyakorlati szempontból fontos a szteránvázás enol-triflátok hidroalkoxikarbonilezése. A 10. ábrán látható reakció során 5α -reduktáz inhibitor hatású 3-helyzetű karbonsavészterek képződnek, melyek hidrolízis után α,β -telítetlen karbonsavakká alakulnak [43]. (Az 5α -reduktáz enzim a tesztoszteron hormont alakítja dihidrotesztoszteronná, működésének leggyakoribb következménye a prosztatata megnagyobbodása.)



10. ábra Szteránvázás enol-triflát alkoxikarbonilezése

A jód-alkének az enol-triflátokhoz hasonlóan könnyen (50 °C, 1 bar CO, 3-4 óra) átalakíthatók [44-47], alkalmazásuk zöldkémiai szempontból előnyösebb.

Az aminokarbonilezésben reagensként egy jóval nagyobb nukleofil erővel rendelkező amin szerepel, a kevésbé nukleofil alkohol helyett. A reakció sebességét és az átalakulást tekintve ezért az amid szintézise kedvezőbb. Például a bróm-benzol tizenhétszer gyorsabban reagál a benzil-aminnal *N*-benzil-benzamidot képezve, mint a *n*-butanollal, amely reakcióban *n*-butil-benzoát keletkezik [48].

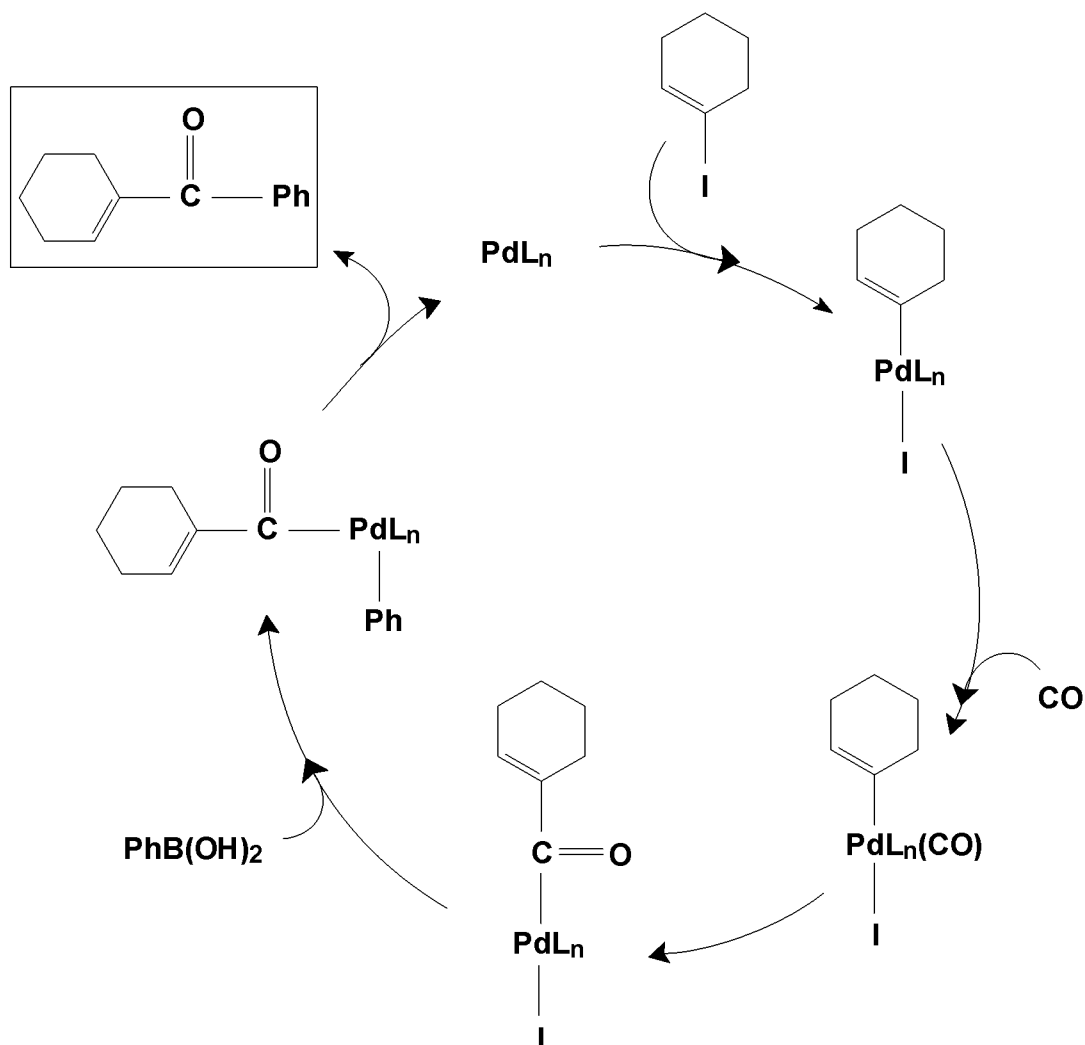
Ha gyengén bázikus amint alkalmazunk a reakcióban, akkor egy savakceptorként működő tercier amin jelenléte szükséges, egyéb esetekben ezt a szerepet maga az amin reagens is betöltheti. Cacchi és munkatársai szteránvázás vegyületek aminokarbonilezéséről számolnak be palládium-acetát és trifenil-foszfin rendszerek alkalmazásával [43, 49].

1.1.4. Enol-triflátok és jódalkének karbonilatív kapcsolási reakciói (Stille, Suzuki, Sonogashira)

Szén-monoxid atmoszférában számos ismert, a szintetikus kémiát forradalmasító kapcsolási reakció elvégezhető. Ezek során a kiindulási enol-triflátok és jód-alkének előzetesen preparált, vagy *'in situ'* előállított palládium(0) komplexekre történő oxidatív addíciója közben a CO beékelődésével olyan acil-palládium(II) komplexek képződnek, melyek nagy reakcióképeségű acilezőszereknek tekinthetők (11. ábra).

A *Stille-reakció* a keresztkapcsolási eljárások legelterjedtebb és részleteiben is ismert reakciója. A folyamatban a transzmetallálás önorganikus vegyületről történik a palládiumra. Az önorganikus reagens viszonylag egyszerűen előállíthatók, toleránsak a legtöbb funkciócsoporthoz szemben és készségesen vesznek részt palládiummal transzmetallálási reakcióban. Alkenil-jodidok és vinil-ónvegyületek a gyakorlati alkalmazás szempontjából is megfelelő

reaktivitással vesznek részt kapcsolási reakciókban már szobahőmérsékleten is palládium-komplexek jelenlétében. A Stille-reakcióban amellet, hogy a telítetlen reagensek alkén szerkezeti részletének geometriája megmarad, királis ónvegyületből kiindulva a termékbe sztereokémiai információ is átvihető [50, 51].

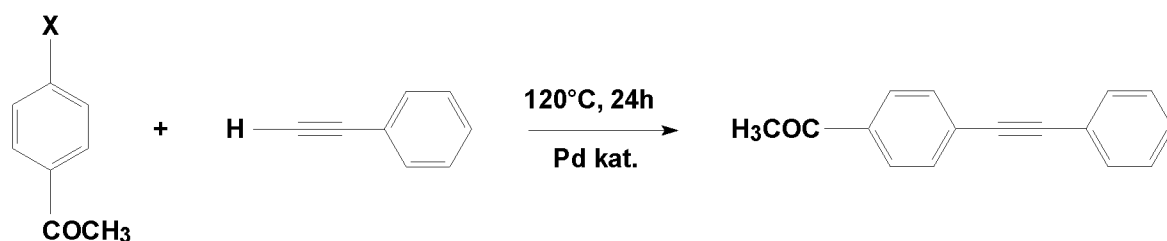


11. ábra 1-Jód-ciklohexénből kiinduló Suzuki kapcsolás

A *Suzuki-reakció* — mely nagy népszerűsége tett szert az elmúlt évtizedekben — szerves bórvegyületek és szerves halogenidek palládium(0) komplexek által katalizált keresztkapcsolási reakciója [52-56]. A folyamat során a halogenidből kialakuló σ -kötésű átmentifém-organikus vegyület a bórvegyülettel transzmetallálási reakcióban olyan diorganopalládium-származékot ad, amelynek reduktív eliminációjával a kívánt termékhez jutunk. A transzmetallálási lépésben más keresztkapcsolási reakcióktól eltérően szükség van egy moláris ekvivalens bázis jelenlétére, mivel a szerves bórszármazékok nukleofil jellege

nem elég erős, így az organopalládium-halogenid-komplexet kell elektrofilebbé tenni. A bórszármazékok sokféle funkciós csoport jelenlétét tolerálják, könnyen előállíthatók, jól kezelhetők. A keresztkapcsolás mellékterméke bórsavszármazék, amely vízben jól oldódik, így könnyen elválasztható a végterméktől. A Suzuki-kapcsolás jelentőségét tovább emelte az a felismerés is, hogy aromás boronsavak könnyen hozzáférhetők irányított lítialási reakciókban.

Sonogashira nevéhez fűződik az a felismerés, hogy *'in situ'* előállított alkinil-réz reagensek palládium jelenlétében kapcsolási reakciókba vihetők (12. ábra) alkenil- (és aril-) halogenidekkel [57]. Polietilén-glikol oldószerben 4-hidroxi-acetofenonból származó gyűrűs palládium komplex segítségével réz és foszforligandumok nélkül, nem inert atmoszférában is végrehajtható a kapcsolat [58].

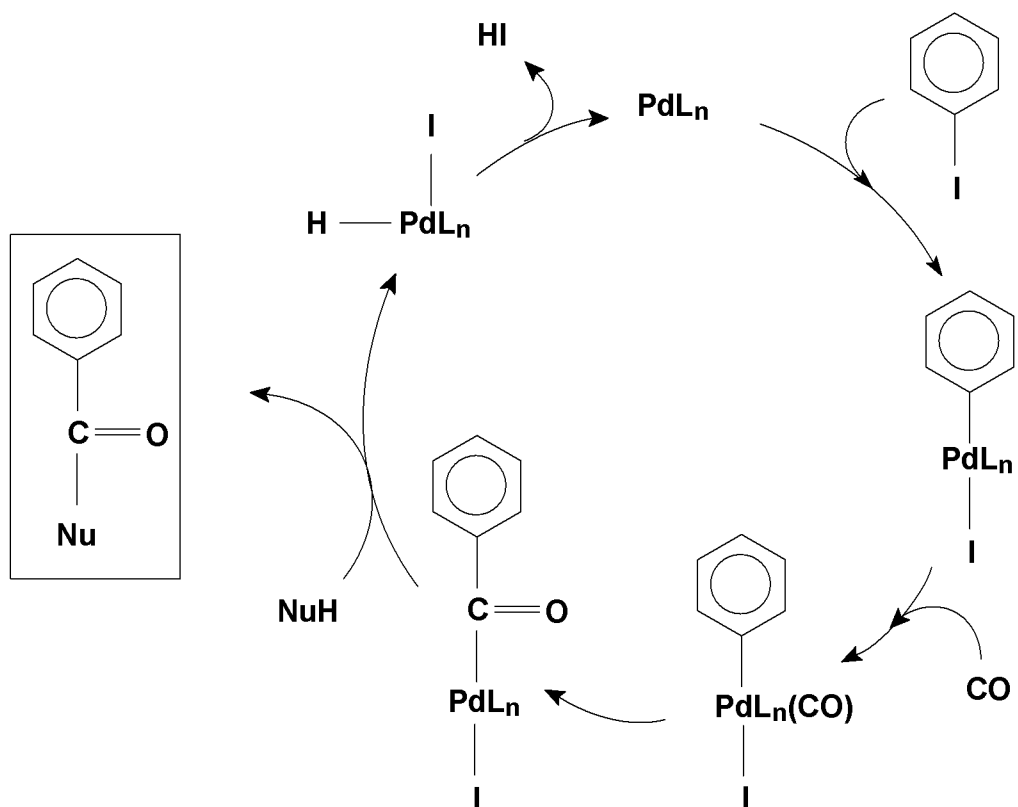


12. ábra Aril-halogenid és fenilacetilén reakciója

1.1.5. Aril-triflátok és jód-aromások karbonilatív kapcsolási reakciói

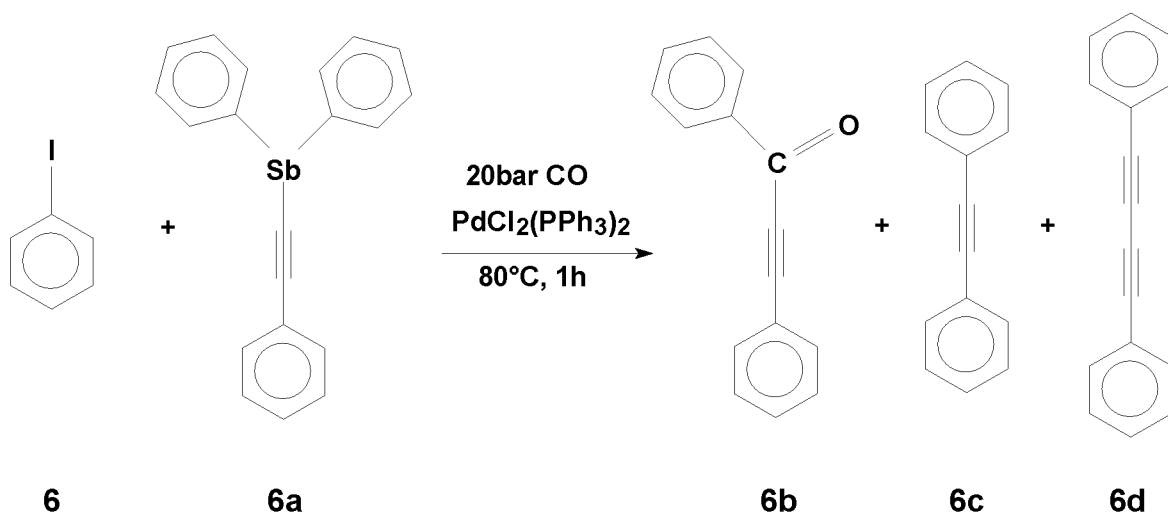
Az aril-triflátok az enol-triflátokhoz hasonló körülmények között karbonilezhetők, viszont a megfelelő konverzió csak a reaktánsok *cis*-helyzetét biztosító, a két erősen kötődő (*'spectator ligand'*) foszfor donoratomot *cis*-helyzetben tartalmazó kétfogú ligandumok (pl. dppp) jelenlétében, magasabb hőmérsékleten érhető el.

Az aril- és enol-triflátok reakciókészségbeli különbsége lehetővé teszi a két triflát szerkezeti egység konzekutív reakcióban történő átalakítását. A kivitelezés során először Pd-PPh₃ rendszer jelenlétében az enol-triflátot viszik reakcióba, majd magasabb hőmérsékleten palládium-dppp jelenlétében az aril-triflátból alakítják ki a kívánt szerkezetet. Az enyhe körülmények között lejátszódó, nagy szelektivitású, észter és amid szintézisét lehetővé tevő homogénkatalitikus karbonilezési reakciók a farmakológiai jelentőségű származékok előállítása terén is elterjedtek [59].



13. ábra Jód-benzol karbonilatív kapcsolási reakciója

A 14. ábrán látható egyenlet alapján, adott reakciókörülmények között a kiindulási jód-benzol 87%-a alakult **6b** terméké [60].

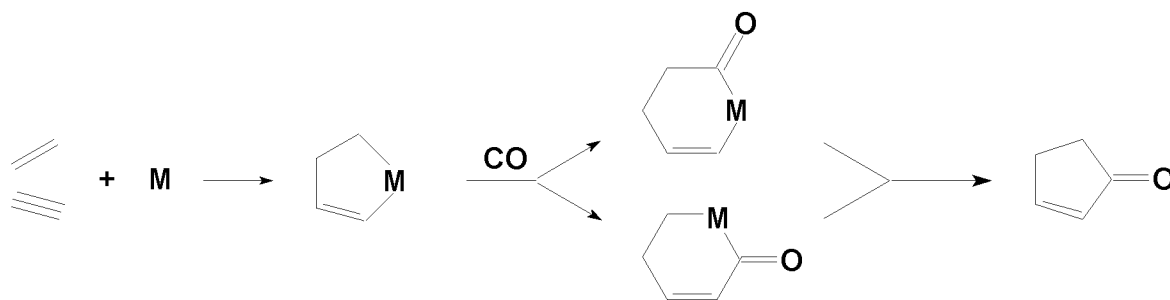


14. ábra Jód-benzol kapcsolási reakciója alkinil-antimon származékokkal

1.1.6. Karbonilatív gyűrűzárási reakciók (Pauson-Khand reakció)

Az alkinek dikobalt-hexakarbonil-komplexeit vizsgálva *Pauson* és *Khand* 1973-ban felismerte, hogy ezekből a kétmagvú komplexekből alkének jelenlétében ciklopentenon-származékok keletkeznek (15. ábra). A folyamat egyszerűen kivitelezhető és több funkciós csoport jelenlétét is tolerálja [61].

A reakció sztöchiometrikus mennyiségű $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ alkalmazását igényli. Az alkin komponenssel stabilis $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{alkin})$ komplexet képez, amelyből alkénnel történő reakcióban metalla-ciklopentén, majd a szénmonoxid beékelődése után metalla-ciklohexenon képződik. Ennek redukzív eliminációja szolgáltatja a ciklopentenon célterméket [62]. A folyamat katalitikussá tehető, azonban ez a reakcióban keletkező kobalt-karbonil-klaszterek képződése miatt nehézségekbe ütközik.



15. ábra Ciklopentenon képződése

A reakció intra- és intermolekuláris változata számos ciklopentenon szerkezeti részletet tartalmazó biológiailag aktív származék szintézisét lehetővé teszi [63-66].

Általánosan megállapítható, hogy — mint azt egyszerű modellvegyületek Pauson-Khand reakciójában bizonyították — belső alkinek és terminális alkének kisebb reaktivitást mutatnak. Míg az intermolekuláris reakcióban ezek a komponensek rendkívül gyenge eredményt adnak, az intramolekuláris átalakulásokban (bár hosszabb reakcióidőben) szintetikus szempontból is látványos hozamok érhetők el.

1.2. Homogénkatalitikus reakciók alternatív oldószerekben

A környezetvédelmi előírások szigorodása miatt a szerves reakciók, katalitikus eljárások és elválasztási technológiák új, alternatív oldószerek és technológiák kifejlesztését követelik meg. Az ideális oldószer kémiailag, fizikailag stabil, nem (vagy kevésbé) párolog,

visszaforgatható, újrafelhasználható, könnyen kezelhető. Ha az oldószer emellett gyors reakciót, nagy szelektivitást biztosít, megtaláltuk a legalkalmasabbat.

Az utóbbi 25 évben a víz a kétfázisú ipari fémkatalizált folyamatokban reakcióközegként jól bevált [67-69]. Alkalmazásának egyrészt a szerves anyagok (szubsztrátumok, termékek) kis oldhatósága szabott határt, másrészt a vízmolekulák a katalizátorként alkalmazott fém aktív központjához koordinálódva reagálnak a fém-szén kötéssel, hasítják azt [6, 7].

A víz-szerves kétfázisú rendszerek ezen hátrányát képes kiküszöbölni a perfluorozott szénhidrogének — mint a szerves oldószerek nagy részével nem elegyedő 'második fázis' — alkalmazása [8, 9]. Ehhez azonban olyan perfluoroalkil csoportot ('pony-tail') tartalmazó ligandumokat kellett kifejleszteni, melyek a fluoros fázisban oldhatóvá teszik a katalizátor komplexet. A különböző fluoros fázisok alkalmazásának hátránya, hogy magasabb hőmérsékleten mérgező alkotókra bomlanak (melyek a szerves fázisban is kimutathatók) [70].

Környezetvédelmi szempontból, fizikai, kémiai stabilitás tekintetében megoldást a szuperkritikus folyadékok (pl.: $scCO_2$) nyújthatnak [71]. Széleskörű alkalmazásukat a kritikus körülmények biztosítása akadályozza.

Az ionfolyadékok alkalmazása körülbelül 15 éve került a kutatók látóterébe. Kezdetben elektrokémiai szempontból tűnt érdekesnek, mivel széles potenciálablakot biztosított, de akár elemek elektrolitjaként is alkalmazható. Később szerves reakciók, katalitikus reakciók, szétválasztásos, extrakciós eljárások oldószerekként terjedtek el, legújabbban enzim katalízisben, különböző élettani területeken használnak ionfolyadékokat.

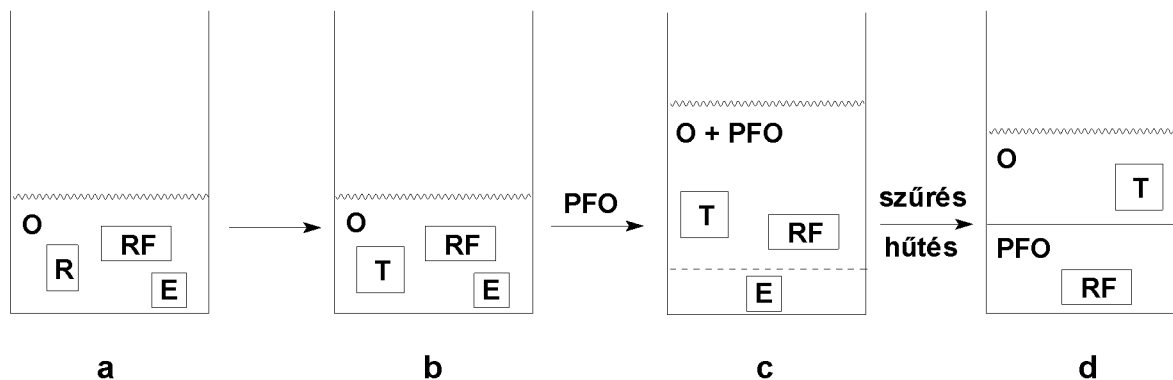
1.2.1. Kétfázisú homogénkatalitikus reakciók

Fluoros oldószerek alkalmazása Vogt ötlete [72] majd Horváth és Rábai Science-ben 1994-ben megjelent közleménye [8] óta egyre szélesebb körben terjed, nemcsak katalitikus folyamatokban, hidrogénezési [73], hidroformilezési [74], Stille kapcsolási reakciókban [75], hanem biológiai szennyeződések vizsgálatára elektrokémiai szenzorokban is [76] felhasználnak fluoros membránokat. A katalizátorként működő fluorozott reagensek legfőbb előnye, hogy a drága vagy környezetvédelmi szempontból mérgező anyagok visszaforgathatók, újra felhasználhatóak [77-79].

A fluoros oldószerek hőmérséklettől függően eltérő mértékben oldják a szerves oldószereket. Ideális esetben egy kétfázisú fluoros/szerves rendszer magasabb hőmérsékleten egy fázist alkot, a két fázis közti áramlási korlátok ezáltal gyakorlatilag megszűnnek (azaz a reakció nem lehet 'diffúzió-kontrollált'), a reakció hatásfoka hihetetlenül megnő. A rendszer

alacsonyabb hőmérsékleten két fázist képez. Amennyiben a reagensek egyike a fluoros oldószerhez jobban kötődik, egyszerű szétválasztással az elegyből eltávolítható [80].

A 16. ábra egy elektrokémiai úton előállított termék fluoros mosását, elválasztását, kétfázisú rendszerek „működését” mutatja.



16. ábra Termékek elválasztása szerves-fluoros kétfázisú rendszerben

(a) A kiindulási oldószerben (O) találjuk a nem fluoros reagenst (R), a fluoros reagenst (RF), és a hordozó elektrolitot (E).

(b) A kiindulási anyag (R) egésze termék (T) alakul.

(c) A kiindulási oldószerrel azonos térfogatú perfluorozott oldószer (PFO) hozzáadására a hordozó elektrolit kiválik, lecsapódik.

(d) Szűrés és hűtés után az elegy két fázisra válik szét, egyik a nem fluoros oldószer, benne a termékkel, másik a fluoros oldószer, benne a fluoros reagenssel.

Sztírol hidroformilezése során OPGPP ($n=13$) /Rh(acac)(CO)₂ katalizátor rendszerrel kétfázisú rendszerben (oldószerrel függetlenül *n*-hexán-víz, *n*-heptán-víz, ciklohexán-víz, toluol-víz) 80 °C-on 6 óra alatt szinte teljes konverzióval a kizárólag aldehid termékek 83%-a elágazó α -fenil-propanal. Bár alacsonyabb hőmérsékleten (40 °C) a konverzió és kemoszelektivitás alacsony (22%), az elágazó termékek aránya magasabb (elágazó/lineáris=14,6) [15].

1.2.2. Ionfolyadékok alkalmazása homogénkatalitikus reakciókban

Azokat a sókat, melyek viszonylag nagy hőmérséklet-tartományban – kedvező esetben szobahőmérsékleten is - folyékonyak, ionfolyadékként említik. E halmazállapotukban kizárólag ionokat tartalmaznak. Bár az első, szobahőmérsékleten folyékony halmazállapotú só (etilammónium-nitrát) előállítása 1914-re nyúlik vissza [81, 82], csak az utóbbi években tapasztalhatunk látványos előrelépést gyakorlati felhasználásuk terén [83, 70]. Az ismert,

döntően szerves kémiai alkalmazásokat közlő irodalmak az ionfolyadékok jelentőségét jól mutatják mind a klasszikus szerves reakciókban (például a Friedel-Crafts alkilezésben), mind a homogénkatalitikus folyamatokban [10, 84-86]. Az ionfolyadékokban lejátszódó *átmenetifém-katalizált reakciók* vizsgálatában a kilencvenes évek közepétől figyelhető meg áttörés [87].

Az alábbiakban a homogénkatalitikus alkalmazások közül részletesebben a különböző karbonilezési reakciókkal foglalkozom.

Az ionfolyadékokban végzett homogénkatalitikus folyamatok száma egyre nő, közöttük találunk többek között hidrogénezési [88-94], dimerizációs [95-99], polimerizációs [100, 101], oxidációs [102-105] reakciókat, alkilezést [106, 107], Heck reakciót [108-112]. Egyszerű karbonilezésre [113] és Suzuki kapcsolásra is látunk példát [114], ez utóbbi [BMIM][BF₄] ([butil-metil-imidazólium][tetrafluoroborát]) ionfolyadékban Pd(PPh₃)₄ katalizátor segítségével történik.

A további homogénkatalitikus reakciók közül talán legfontosabb, az irodalmakban leggyakrabban fellelhető vizsgálatok a hidroformilezések. Parshall már 1972-ben az etilén platina-katalizált hidroformilezését írta le [Et₄N][SnCl₃] ionfolyadékban [115]. A ruténium és kobalt-katalizált hidroformilezések során magasabb olvadáspontú foszfónium sókat használnak oldószerként [116], ahogy az 1-hexén ródium katalizált hidroformilezésekor is [117].

Az első átütő eredményeket azonban e területen a [BMIM][PF₆] ([butil-metil-imidazólium][hexafluorofoszfát]) alkalmazása hozta, mely az 1-pentén [118] és a hosszú szénláncú α -olefinek [119] ródium ([Rh(CO)₂(acac)]) katalizált hidroformilezése során is jó oldószernek bizonyult. Olefinek hidroformilezését az előbbi ródium katalizátorral [BMIM][BF₄], [BMIM][SbF₆], [EMIM][BF₄] ionfolyadékokban is megvalósították [120-124].

Wasserscheid platina-katalizált hidroformilezési munkáit [BMIM][SnCl₃] ionfolyadékban végezte [125, 126]. A metil-3-pentenoát regio szelektív hidroformilezését valósította meg, ezzel újabb módszert közölt adipinsav butadiénből történő szintézisére. Ezen kívül 1-oktén hidroformilezésével lineáris nonán-aldehidet állított elő. A szintetikus folyamatok során azt tapasztalta, hogy az előbb említett ionfolyadékból a katalizátor nem 'oldódik át' a szerves fázisba, vagyis a reakciók során nincs katalizátor veszteség. A fenti eredmények alapján a szerző ionos jellegű katalizátor intermedierekre tesz javaslatot. A bemért komplexekből (katalizátor prekursorokból) képződő aktív katalizátorok szerkezetére vonatkozóan azonban sem itt, sem a fenti irodalmakban nem találunk analitikai eredményeket.

Sztirol és származékainak kétfázisú palládium katalizált hidroalkoxi-karbonilezését Monteiro vizsgálta [BMIM][BF₄] / ciklohexán rendszerben [127]. Királis foszfin ligandumok alkalmazása esetén azonban csak alacsony (<5%) enantioszelektivitás figyelhető meg.

Csak ionfolyadékban (egyfázisú rendszerben) olefinek palládium-katalizált hidroalkoxi-karbonilezésére mindössze egyetlen utalást találtunk [128].

1.3. Ionfolyadékok

Welton javaslata alapján [83] az „ionfolyadék” alacsony olvadáspontú (általában szobahőmérsékleten folyékony vagy $op. < 100\text{ }^{\circ}\text{C}$), kizárólag ionokból álló vegyület.

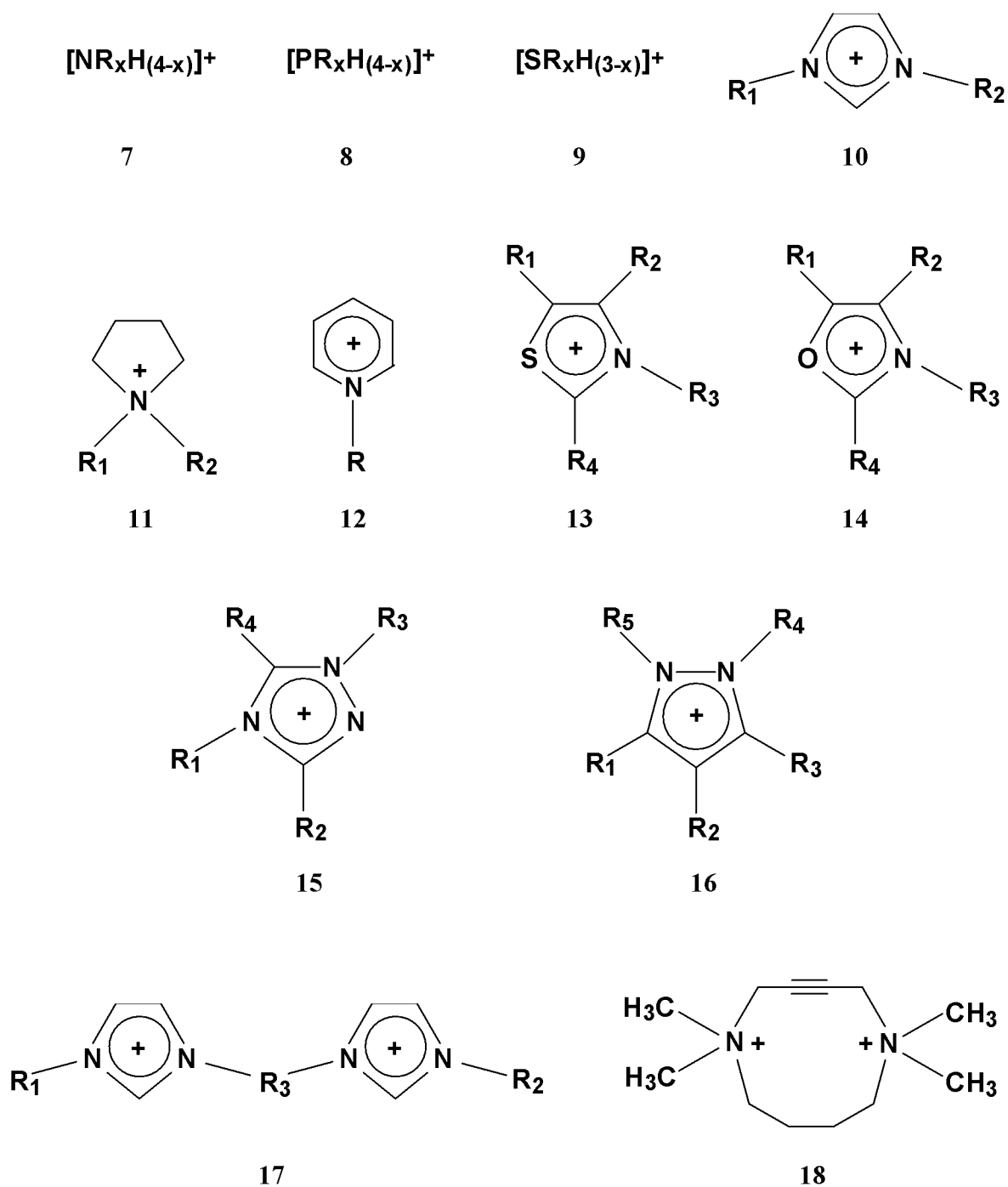
Több szempontból közel ideális oldószereknek tekinthetők, mert

- nincs gőznyomásuk, vagyis nem párolognak, ezáltal a termékek az ionfolyadéktól (és az ebben oldott katalizátortól) desztillációval könnyen eltávolíthatók,
- magas hőmérsékleten is stabilak, nem bomlanak,
- a különböző gázokat (H₂, CO, O₂ és CO₂), szerves, szervetlen és fémorganikus vegyületek nagy részét jól oldják,
- az oldhatóságot az ionfolyadékban lévő kationok és anionok nagymértékben befolyásolják,
- alapvetően nem koordinálnak a fém-komplexekhez, enzimekhez és a különböző szerves szubsztrátumokhoz,
- ionos karakterükből adódóan a reakciók hatásfokát többnyire növelik,
- nagy részük hosszú ideig eltartható bomlás, átalakulás nélkül („minőségét korlátlan ideig megőrzi”),
- poláris és nem koordinálódó tulajdonságuknak köszönhetően az enantioszelektív reakciókban is hasznosak. Királis ionfolyadékokat aszimmetrikus szintéziseknél, sztereoselektív polimerizációnál, gázkromatográfiás vizsgálatoknál királis fázisként és NMR méréseknél shift reagensként alkalmaznak [129-131].

1.3.1. Ionfolyadékok típusai

Ahogy az a következőkből kitűnik, a különböző ionfolyadékok összetétele meglehetősen változatos [132]. Ez abból az igényből fakad, hogy a (többnyire) heteroatomot is tartalmazó szerves kation és a (többnyire) szervetlen anion jellegének megválasztásával az ionfolyadék polaritása, donor jellege, viszkozitása és egyéb paraméterei — a hagyományos szerves oldószerekhez hasonlóan — tág tartományban változtathatók, az igényeknek megfelelően ’hangolhatók’.

A) Kationok



17. ábra Az ionfolyadékok leggyakoribb kationtípusai

Az ionfolyadékokat alkotó kationok többnyire aszimmetrikus, nagyméretű szerves molekulák. Leggyakoribb típusaik a különböző szubsztituenseket tartalmazó ammónium-ion (7), foszfónium-ion (8), szulfónium-ion (9), imidazólium-ion (10), pirrolidínium-ion (11),

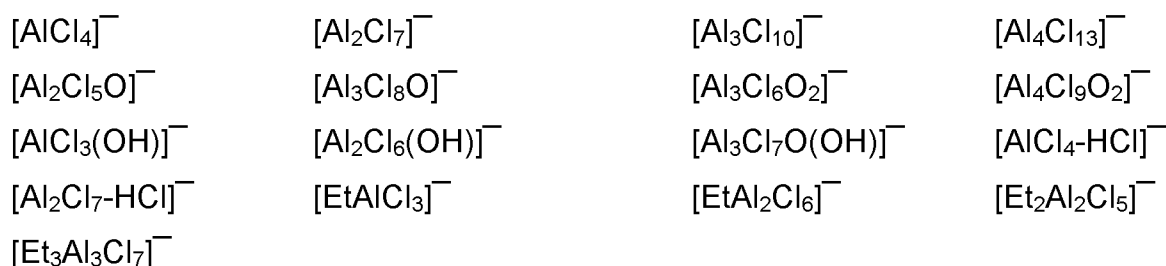
piridínium-ion (12), tiazólium-ion (13), oxazólium-ion (14), triazólium-ion (15) és pirazólium-ion (16) alapú kationok. Találkozunk dikationokkal is (17, 18).

B) Anionok

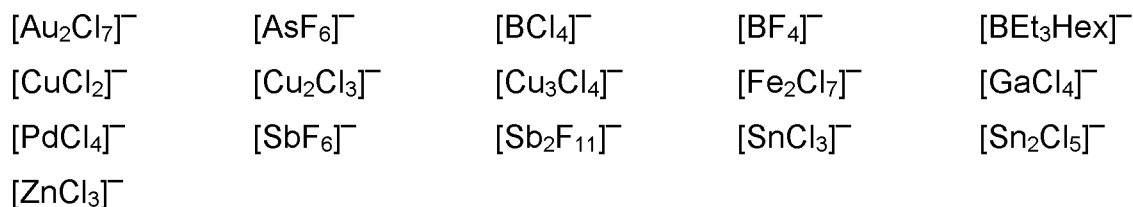
Az ionfolyadékokban található anionok szerkezete sem kevésbé változatos, leggyakrabban a tetrafluoro-borát ($[\text{BF}_4]^-$), hexafluoro-foszfát ($[\text{PF}_6]^-$) és hexafluoro-antimonát ($[\text{SbF}_6]^-$) anionokat tartalmazó ionfolyadékokat használják.

Csoportosításuk többféle szempont alapján történhet, a többségében egymagvú vegyületek mellett találunk Lewis savakból származó többmagvú anionokat is. Főbb típusaik:

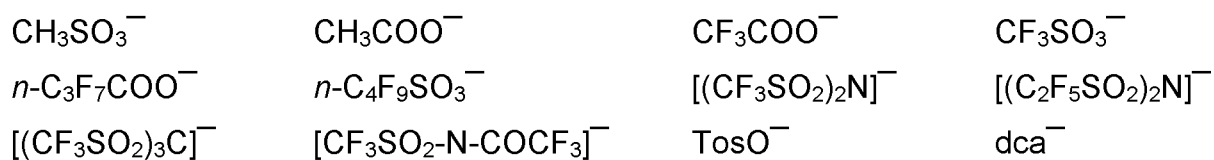
1. Al-tartalmú komplex anionok



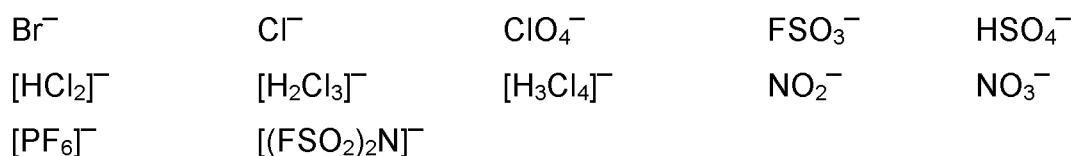
2. Egyéb fém(félfém)-tartalmú anionok



3. Szerves anionok



4. Szervetlen anionok



1.3.2. Ionfolyadékok szintézisének lehetséges útjai

Az anionok kialakítása szempontjából alapvetően két úton állíthatunk elő ionfolyadékokat: az anion komplexképzési ('sav-bázis') reakciójával, illetve a szerves kation halogenidjének és az anion ezüst-, alkálifém- vagy ammónium-sójának metatézis reakciójával.

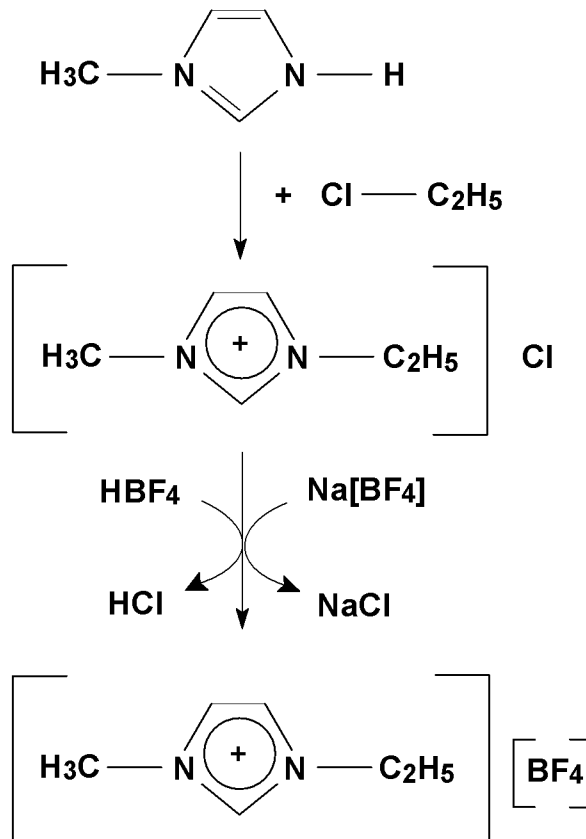
1.3.2.1. Ammónium-ion alapú ionfolyadékok

A nagy térkitöltésű szerves kationok közül a legtöbb tetraalkilammónium só könnyen beszerezhető vagy előállítható alkil-halogenidek és a megfelelő aminok reakciójával.

Tetraalkilammónium-halogenidhez ekvimoláris mennyiségű kálium-TSAC–ot adva a keletkezett ionfolyadék azonnal kiválik a vizes oldatból. Ezt vízzel mossák, diklór-metánnal extrahálják, majd 24 órán át vákumban 100 °C-on szárítják [133]. Hasonló módon járnak el, mikor TSAC helyett TFSI-t használnak.

A piridínium és imidazólium sók előállítása valamivel bonyolultabb [134,135].

1.3.2.2. Imidazólium-ion alapú ionfolyadékok

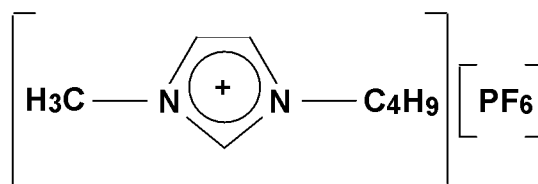


18. ábra Ionfolyadékok előállítása

Az 'új típusú', imidazol-származékokon alapuló ionfolyadékok közül elsőként csupán 1992-ben állították elő a [EMIM][BF₄]-ot metanolban [EMIM]I és Ag[BF₄] reakciójával [136]. Hasonló, de olcsóbb előállítási mód, ha az ezüst-só helyett ammónium-sót használnak acetonban. Mivel könnyen előállítható, alacsony olvadáspontú (12 °C), a levegő páratartalmára nem érzékeny s a szerves oldószerek jelentős részével nem elegyedik, a kétfázisú katalízisek egyik kedvelt oldószere.

Mindezt hamarosan követte az [EMIM][PF₆] előállítása [EMIM]Cl és HPF₆ reakciójával [137], azonban ennek 60 °C-os olvadáspontja már nem olyan vonzó, mint a [EMIM][BF₄] esetében mérhető 12 °C.

A szintetikus és katalitikus reakciók során napjainkban talán legelterjedtebben használt ionfolyadékok a [BMIM][BF₄] és [BMIM][PF₆], melyek előállítása Suarez nevéhez köthető [88]. Acetonban [BMIM]Cl-hoz 1:1 molarányban Na[BF₄]-ot, illetve Na[PF₆]-ot adott. 24 óra kevertetés, szűrés majd az illékony komponensek vákummal történő eltávolítása után tiszta ionfolyadékhoz jutott.



19. ábra Suarez által előállított [butil-metil-imidazólium][hexafluorofoszfát]

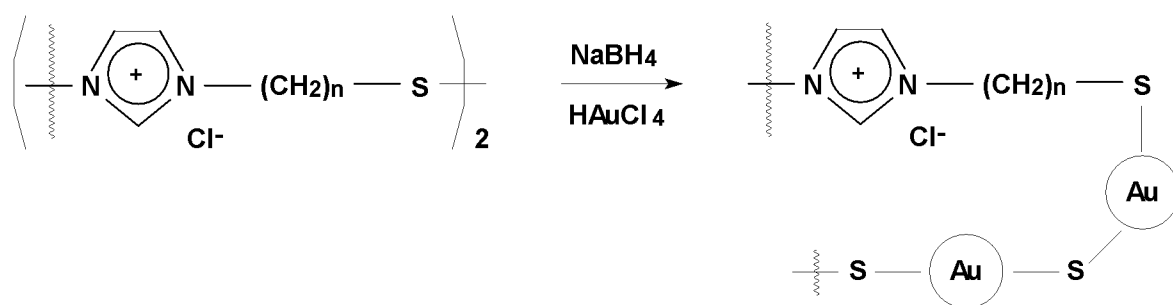
N-Metil-imidazol alkil-halogeniddel történő alkilezése során [1-alkil-3-metil-imidazólium]-halogenid keletkezik. A halogenid iont ioncserével a megfelelő anionra cserélik, azonban a felesleg desztillációval legtöbbször nem tisztítható. Ezért acetonitrilben vagy tetrahidrofuránban oldják fel, aktív szénen tartják legalább 24 órán át, végül szűrés után az oldószert vákummal eltávolítják [138].

Az [EMIM]Cl előállítása az illékony etil-klorid alacsony forráspontja miatt zárt rendszert igényel. A hosszabb szénláncú szubsztituenseket tartalmazó sók (például a közönséges üveglombikban reflux hőmérsékleten melegítéssel előállítható [BMIM]Cl) alkalmazása emiatt is népszerűbb [139].

Az illékony alkil-halogenidek feleslegben való felhasználásának kiküszöbölésére megoldást jelenthet a mikrohullámú besugárzással történő, oldószertmentes szintézis [140],

melynek nagy előnye emellett, hogy a több órás reakcióidő néhány percre csökkenthető. A megfelelő $[N,N'$ -dialkilimidazólium]kloridból és alumínium-kloridból ily módon $[N,N'$ -dialkilimidazólium] $[AlCl_4]$ ionfolyadék keletkezik.

A közelmúltban arany nanorészecskéket tartalmazó imidazóliumion-tartalmú ionfolyadékot is előállítottak [141]. A 20. ábrán látható kiindulási ionfolyadékot és $HAuCl_4$ -ot tartalmazó vizes oldatba $NaBH_4$ -et csepegtetve a sárga oldat rögtön sötétvörös lett. A nanorészecskék kloridiontartalmú, hidrofíl felszínének anioncserével ($[PF_6]^-$) történő hidrofóbbá alakítása azok aggregációjához vezet.



20. ábra Arany nanokristályokat tartalmazó ionfolyadék előállítása

2. Eredmények

2.1. A kísérleti munka célja

Amint azt az irodalmi összefoglalóban is láthattuk, a közleményekben fellelhető (kereskedelmi forgalomban lévő) ionfolyadékok igen változatos szerkezetűek, ennek megfelelően fizikai tulajdonságaik is meglehetősen eltérnek. Doktori munkám egyik célja olyan, eddig nem közölt ionfolyadékok előállítása volt, melyek viszonylag alacsony olvadáspontúak (op. < 70 °C), 100 °C-on, 120 bar nyomáson is stabilisak, nem bomlanak, ezáltal felhasználhatók az általunk tanulmányozni kívánt homogénkatalitikus reakciókban.

A következő konkrét célokat tűztem ki:

- Elsősorban a szerves kation szerkezetének módosítása révén új, szintézisekben használható ionfolyadékok előállítása, jellemzése.
- Néhány katalitikus szempontból jelentős, egyszerű katalizátorrendszer ionfolyadékokban való viselkedésének felderítése elsősorban ^1H , ^{13}C és ^{31}P NMR segítségével (koordinációs kémiai vizsgálatok).
- Homogénkatalitikus karbonilezési (hidroalkoxikarbonilezési és hidroformilezési) reakciók végrehajtása ionfolyadékokban.

2.2. Új ionfolyadékok szintézise

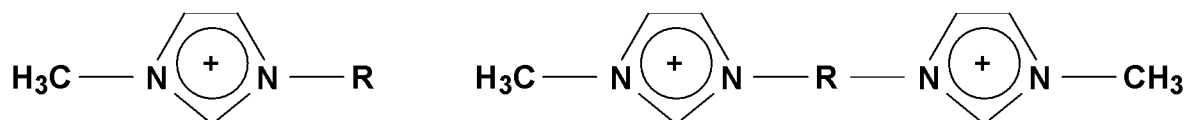
Részben a kereskedelmi forgalomban kapható ionfolyadékok magas ára, részben új ionfolyadékok (új anionokat tartalmazó származékok) előállításának igénye felvetette a koordinációs kémiai, illetve homogénkatalitikus vizsgálatok során felhasználandó oldószerek előállítását. Az imidazólium-származékok szintézisére ismert, illetve a [BMIM]Br esetén a [BMIM]Cl előállításával analóg eljárást alkalmaztunk. Tudomásom szerint tetraklorogallát-típusú ionfolyadékok szintézisével és alkalmazásával eddig nem foglalkoztak.

2.2.1. Ionfolyadékok előállítása 1-metil-imidazol kiindulási anyag alkalmazásával

A [BMIM]⁺ kationt tartalmazó ionfolyadékok közül mind a [BMIM]Cl-ot, mind a [BMIM]Br-ot metil-imidazol és a megfelelő alkilhalogenid elegyének inert atmoszférában történő reakciójában állítottam elő. A reakció előrehaladását jól jelezte az elegy viszkozitásának növekedése. A [BMIM]Cl előállítása során kb. 1,7-szeres butil-klorid feleslegre volt szükség. Ennél kisebb arányú alkilezőszer alkalmazása esetén a kiindulási 1-metil-imidazol is azonosítható volt az elegyben.

Az alkilhalogenid eltávolítása után kapott, további kísérletekhez használt ionfolyadékok azonosítására és tisztaságának megállapítására egyaránt alkalmas analitikai módszerek bizonyult az ^1H és a ^{13}C NMR. A kiindulási 1-metil-imidazol ^{13}C NMR kémiai eltolódásai a következők: 35,8; 123,7; 128,4; és 140,0 ppm. (Az 1-metil-imidazol ^{13}C NMR jelei az általam szintetizált ionfolyadékokban nyomokban sem voltak kimutathatók.)

A [BMIM]Cl és a [BMIM]Br ^{13}C kémiai eltolódásai szinte tökéletesen megegyeztek, tehát az azonos [BMIM]⁺ kation mellett az anion hatása nem volt észlelhető. A gyűrű-szenek kémiai eltolódás-változásai egyértelműen jelezték az alkilezés lejátszódását. A butil- és metil-szubsztituensek szénatomjainak kémiai eltolódásai rendre: 15,6; 21,3; 39,1; 51,3 és 34,0 ppm, az átalakulás szempontjából jelentős gyűrű-szenek eltolódás értékei: 124,8; 125,9; és 139,5 ppm.



Kation	R	Dikation	R
[BMIM] ⁺	CH ₃ (CH ₂) ₃ -	[éter-diMIM] ²⁺	-(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ -
[dodecil-MIM] ⁺	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ -	[1,4-butilén-diMIM] ²⁺	-(CH ₂) ₄ -
[acetonil-MIM] ⁺	CH ₃ COCH ₂ -	[etilén-diMIM] ²⁺	-(CH ₂) ₂ -
[3-cianopropil-MIM] ⁺	CN(CH ₂) ₃ -		
[2-fenetil-MIM] ⁺	C ₆ H ₅ (CH ₂) ₂ -		
[benzil-MIM] ⁺	C ₆ H ₅ CH ₂ -		
[fenacil-MIM] ⁺	C ₆ H ₅ COCH ₂ -		

20. ábra Ionfolyadékok metil-imidazolból

A halogenid ionokat tartalmazó ionfolyadékok a katalizátorok működését sok esetben gátolhatják, ezért katalitikus vizsgálatokra nem alkalmasak. A klorid ionokat ezért [BF₄]⁻ vagy [PF₆]⁻ ionokra cseréltem. A vízben oldott klorid sókhoz kevertetés közben cseppenként 50%-os HBF₄-oldatot, illetve 60%-os HPF₆-oldatot adtam 1,3-szeres feleslegben. A keletkezett ionfolyadékokat semleges kémhatásig mostam vízzel, végül 70 °C-os olajfürdőn 3 órán át vákumban (<1 Hgmm) szárítottam.

A többi (nem [BMIM]⁺ kationt tartalmazó) ionvegyület előállításánál is ezt az előállítási módot követtem.

A metil-imidazol nem alkilezett, szabad nitrogénjéhez változatos szerkezetű láncokat kapcsoltam. A kötődő láncok szerkezetének változtatásával több, várakozásaink szerint 70 °C alatti olvadáspontú vegyületet állítottam elő, közülük jónéhány a fenti (2.1. pontban szereplő) követelményeknek is megfelel (1. táblázat).

1. táblázat Az előállított [PF₆]⁻ és [BF₄]⁻ anionokat tartalmazó ionvegyületek

op (°C) név		op (°C) Név	
(-61) [BMIM][PF ₆]	1	(-82) [BMIM][BF ₄]	11
37-42 [dodecil-MIM][PF ₆]	2	80-82 [dodecil-MIM][BF ₄]	12
59-67 [acetonil-MIM][PF ₆] (b)	3	(a) [acetonil-MIM][BF ₄] (b)	13
69-74 [3-cianopropil-MIM][PF ₆] (b)	4	(a) [3-cianopropil-MIM][BF ₄] (b)	14
88-100 [2-fenetil-MIM][PF ₆] (b)	5	65-66 [2-fenetil-MIM][BF ₄] (b)	15
90-95 [éter-diMIM][PF ₆] ₂ (b)	6	(a) [éter-diMIM][BF ₄] ₂ (b)	16
107-109 [1,4-butilén-diMIM][PF ₆] ₂ (b)	7	52-78 [1,4-butilén-diMIM][BF ₄] ₂ (b)	17
128-134 [benzil-MIM][PF ₆] (b)	8	(a) [benzil-MIM][BF ₄] (b)	18
161 [fenacil-MIM][PF ₆] (b)	9		
216 [etilén-diMIM][PF ₆] ₂ (b)	10		

(a) 25 °C-on folyadékok

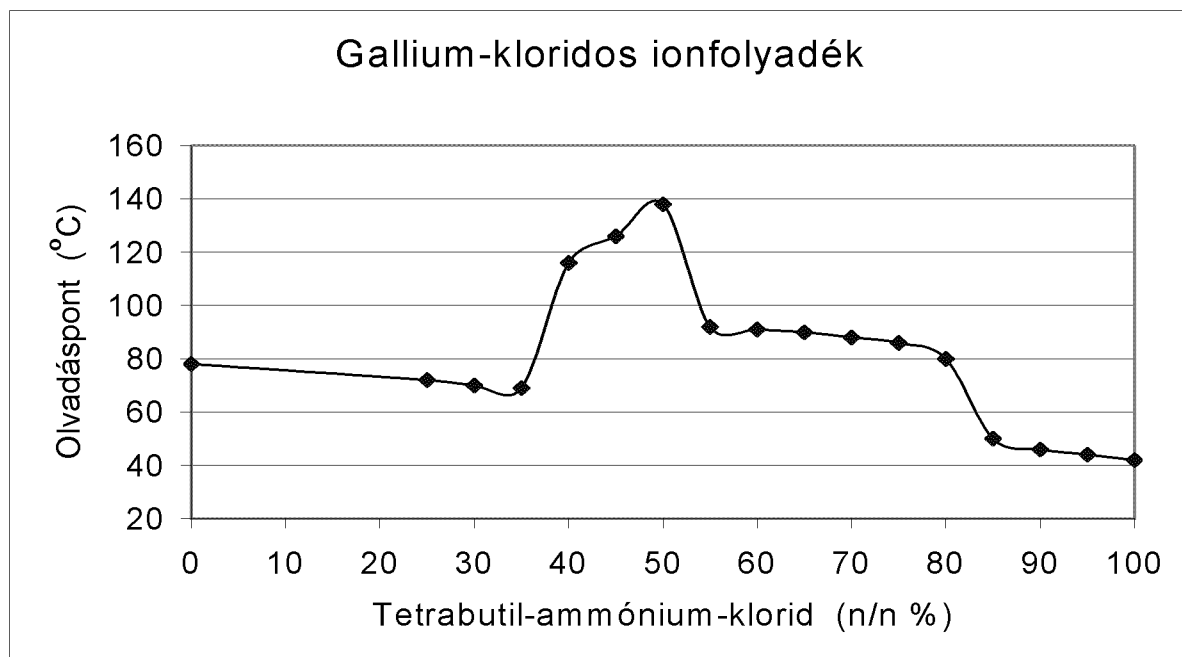
(b) Ismereteink szerint ezek az ionvegyületek közleményekben még nem szerepelnek, új vegyületek.

2.2.2. [GaCl₄]⁻ aniont tartalmazó ionfolyadékok szintézise és jellemzése

A tetrakloro-aluminát rendszerek (pl.: [NR₄][AlCl₄] típusú ionfolyadékok) széleskörű alkalmazása irányította figyelmünket a gallium-tartalmú ionfolyadékok előállítására. Az alacsony olvadáspontú sók előállítása szempontjából biztatónak tűnt (melyet a kísérletek nem teljesen igazoltak), hogy az AlCl₃, GaCl₃, InCl₃ sorban az olvadáspontok rendre 194 °C, 78 °C, 586 °C, azaz a trikloridok sorában — a fémekhez hasonlóan — a galliumhoz tartozik a legalacsonyabb olvadáspont.

Szilárd gallium(III)kloridból és tetrabutil-ammónium-kloridból készített ionfolyadékokban különböző anyagmennyiség-százalékos összetételek mellett mértem olvadáspontokat. Az olvadáspontok nem élesek, meghatározásuk nehézkes. A 21. ábrán látható, hogy az 1:1 arányú összetétel közelében az olvadáspont viszonylag magas. Nem

kedvező a 65 mol% feletti gallium(III)klorid tartalom, mert erős szürkés elszíneződés tapasztalható (feltehetően gallium(III)oxid keletkezik). Vizsgálataim során olyan stabilis, könnyen kezelhető ionfolyadékot használtam, melyben a tetrabutil-ammónium-klorid és gallium(III)klorid rendszerben a tetrabutil-ammónium-klorid móltörtje 0,7.



21.ábra Az olvadáspont-mólszázalék diagram
tetrabutil-ammónium-klorid – gallium(III)klorid rendszer esetén

A $[\text{GaCl}_4]^-$ anion kialakulását jól jelzi a ^{71}Ga NMR-ben mért 245 ppm-es kémiai eltolódás. Az előállított ionfolyadék (standard hőmérsékleten és nyomáson) desztillált vízben egyáltalán nem, etanolban, toluolban gyengén ($<0,3\text{g}/100\text{ml}$) oldódik. Az előzőeknél jobb oldószer a metanol, míg benzolban és kloroformban viszonylag jól ($1,6\text{g}/100\text{ml}$ - $1,8\text{g}/100\text{ml}$) oldódik. Az oldódási tulajdonságokból következik, hogy hidroalkoxi-karbonilezési reakciók esetén a metanol, etanol reagensek oldódása kellő mértékű. Az észter termékek várhatóan már alacsonyabb hőmérsékleten is rövid idő alatt extrahálhatók toluollal.

Emellett a kis viszkozitású, halványsárga, átlátszó $[\text{BMIM}][\text{GaCl}_4]$ ionfolyadékot is előállítottam (Metodikai rész, 3.3. fejezet), melyet hidroalkoxi-karbonilezési reakcióban használtam fel.

2.2.3. $[\text{SnCl}_3]^-$ aniont tartalmazó ionfolyadék szintézise

A 2.3.1.1. pontban ismertetett platina-foszfin-ón(II)-klorid rendszerek vizsgálata során azt tapasztaltuk, hogy $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ ionfolyadékban (a szerves oldószerekhez hasonlóan) a kiindulási komplexek kloro-ligandumai ón(II)-kloriddal beékelődési reakcióban reagálnak triklorosztannáto-ligandum keletkezése közben. Az SnCl_3^- ligandum a katalízisben (és a platina koordinációs kémiájában) kulcsszerepet játszik.

Ennek ismeretében merült föl a gondolat ón(II)-kloridot tartalmazó ionfolyadék előállítására, hiszen így az ionfolyadék oldószerbe a platinakomplexen kívül ón(II)-kloridot adni várhatóan nem szükséges.

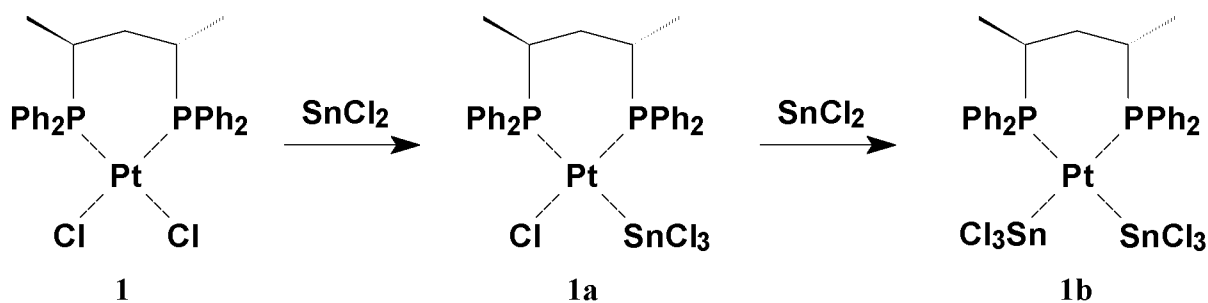
$[\text{BMIM}]\text{Cl}$ ionfolyadékhoz azonos anyagmennyiségű ón(II)-kloridot adtam. A keletkezett ionfolyadék ^{119}Sn NMR spektrumában egy csúcs látható $\delta = (-81)$ ppm kémiai eltolódásnál. Ebből a Lewis-savasságra jellemző értékből irodalmi adatok [94] alapján megállapíthatjuk, hogy a keletkezett ionfolyadékban az ón(II)-klorid móltörtje 0,46. Az NMR spektrumban megjelenő csúcs kémiai eltolódását az SnCl_2 , továbbá az $[\text{SnCl}_3]^-$ és $[\text{Sn}_2\text{Cl}_5]^-$ ionok gyors átalakulása, egyensúlya határozza meg.

2.3. Koordinációs kémiai vizsgálatok ionfolyadékokban

2.3.1. Koordinációs kémiai vizsgálatok $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ ionfolyadékban

2.3.1.1. Platina-difoszfin-ón(II)-klorid rendszerek ^{31}P NMR vizsgálata

Munkám kezdetén azt vizsgáltam, vajon az ón(II)-klorid a szerves oldószerekben (aromások, halogénezett szénhidrogének) jól ismert beékelődési reakciókhoz képest [142, 143] milyen reakcióba lép $\text{PtCl}_2(\text{difoszfin})$ komplexekkel $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ ionfolyadékban. A komplexek NMR adatait a 2. táblázat tartalmazza.



22. ábra Ón(II)-klorid beékelődése az 1 jelű komplex Pt-Cl kötésébe

A $\text{PtCl}_2(\text{bdpp})$ **1** komplexhez először ekvimoláris mennyiségű ón(II)-kloridot adtam (22. *ábra*). Ahogy azt vártuk, az ón(II)-klorid a platina-klór kötésbe ékelődik, létrehozva a **1a**-val jelzett komplexet. A kiindulási **1** komplex a ^{31}P NMR spektrumban két kémiaiilag egyenértékű foszfort jelző tipikus 1/4/1 intenzitású jelet ad.

Ez annak köszönhető, hogy az NMR aktív ^{195}Pt ($I=1/2$) természetes előfordulási gyakorisága csupán 33,8%, azaz a platina nuklidok kb. harmadrésze csatol az ugyancsak $I=1/2$ magspinű ^{31}P nuklidokkal. A kb. kétharmad résznyi, nem NMR aktív platina nuklidokhoz kapcsolódó foszfor nuklidok szingulettet adnak (a jelcsoport 'központi jele'), melyet a két $I=1/2$ magspinű nuklid csatolásából eredő dublett vesz körül ('platina szatellitek'). Hangsúlyoznom kell, hogy az ionfolyadékokban észlelhető platina-szatellitek — a várakozásnak megfelelően — jóval szélesebbek, kevésbé élesek, mint szerves oldószerekben. Bár a rendkívül széles $^{117,119}\text{Sn}$ szatellitek csak nagyon pontatlanul határozhatók meg, a $^1J(^{31}\text{P}, ^{195}\text{Pt})$ csatolási állandók segítségével a képződött komplexek szerkezete egyértelműen megállapítható.

Az **1a** jelű komplexben az egyik foszforral kloro, a másikkal triklorosztannáto ligandum található *transz* helyzetben, ezért a spektrumban a foszforok jelei két különböző kémiai eltolódás értéknél jelennek meg. Mivel a két foszfor egymással is csatol, jeleik dubletté hasadnak.

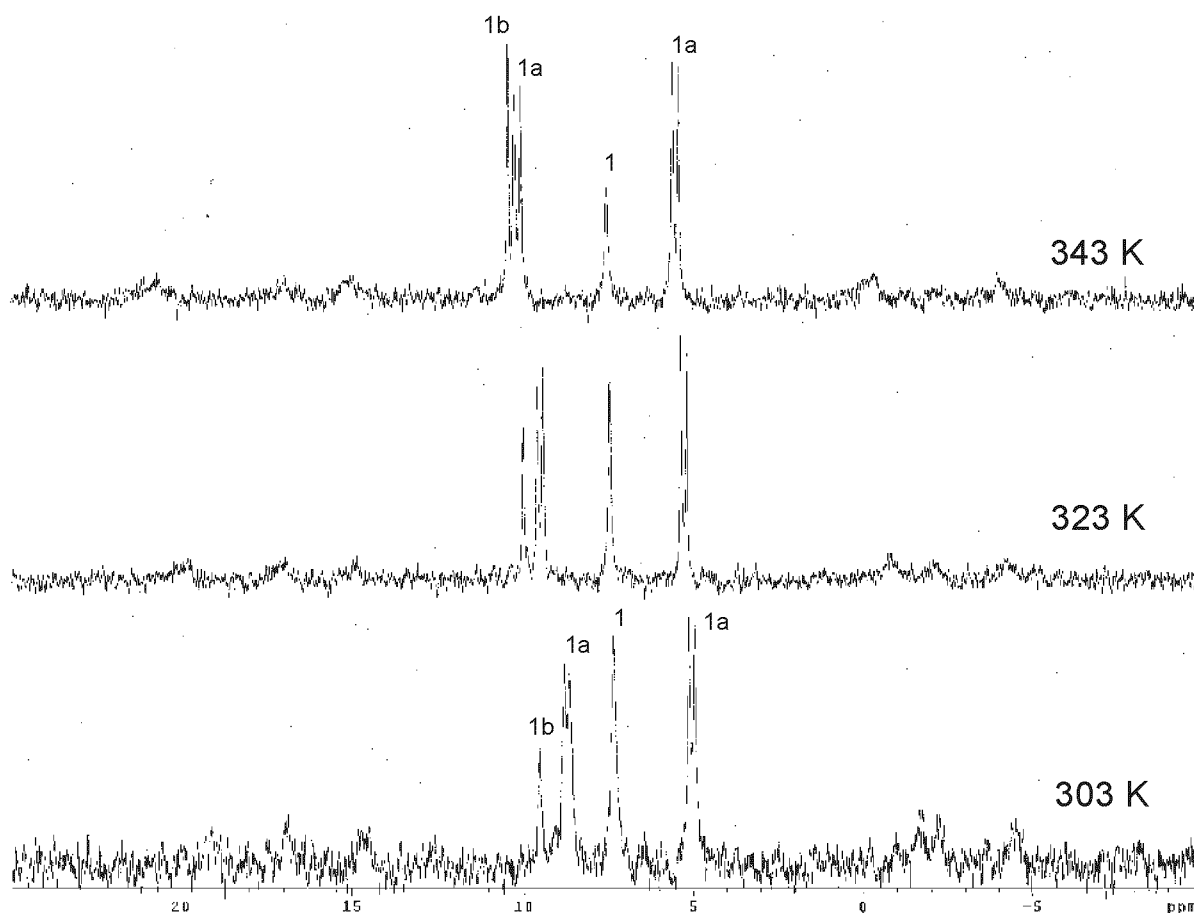
Amennyiben kristályos $\text{PtCl}(\text{SnCl}_3)(\text{bdpp})$ **1a** komplexhez két ekvivalens ón(II)-kloridot adunk, meglepő módon **1** és **1a** komplexek mellett a két triklorosztannáto ligandumot tartalmazó **1b** komplex is megtalálható (23. *ábra*). A különböző hőmérsékleten (303 K, 323 K, 343 K) felvett spektrumokban látható 'központi' jelek integrálja (melyből a komplexek arányára következtethetünk) jól mutatja, hogy az ón(II)-klorid Pt-Cl kötésbe történő beékelődését a hőmérséklet erősen befolyásolja. A komplexek arányának változása mellett szembetűnő a felbontás (a spektrum 'minőségének') javulása a hőmérséklet emelésével, mely a szobahőmérsékleten erősen viszkózus $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ ionfolyadék viszkozitás-csökkenésének köszönhető.

A hőmérséklet növelése **1b** komplex keletkezését jelentősen elősegíti. Megállapítottuk, hogy a spektrumsorozat jól reprodukálható, akár a hőmérséklet emelése, akár csökkentése irányából vesszük fel, tehát az átalakulás reverzibilis.

Fontos különbség, hogy míg szerves oldószerekben az inzerciós reakciók közel kvantitatívan játszódnak le (pl. kloroformban a kiindulási $\text{PtCl}_2(\text{bdpp})$ **1** komplex teljes mennyisége már egységnyi ón(II)-klorid hatására is $\text{PtCl}(\text{SnCl}_3)(\text{bdpp})$ **1a** komplexszé

alakul), addig esetünkben ez két egység ón(II)-klorid hatására sem megy végbe. Ugyanakkor figyelemre méltó, hogy a korábban tapasztalt bisz(triklorosztannáto) (**1b**) komplex ionfolyadékban jóval nagyobb mennyiségben található meg az egyensúlyi elegyben (minden vizsgált hőmérsékleten), mint halogénezett szénhidrogénekben.

Az **1a** és **1b** komplexek keletkezése — a CDCl_3 -ban tapasztalhatókkal ellentétben — háromszoros mennyiségű SnCl_2 hatására sem teljes. Az ón(II)-klorid $\text{PtCl}_2(\text{chiraphos})$ **2** és $\text{PtCl}_2(\text{prophos})$ **3** komplexek Pt-Cl kötésébe történő inzerciója ennél kisebb mértékű. Hasonlóan viselkedik a $\text{PtCl}_2(\text{cisz-1,2-bisz}(\text{difenilfoszfino})\text{etén})$ is, ahol az öttagú kelátgyűrű még feszítettebb, mint a **2** és **3** komplexek esetén.



23. ábra Az **1**, **1a**, **1b** jelű komplexek egyensúlyi elegyének ^{31}P NMR spektruma
 $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ ionfolyadékban

2. táblázat Platinakomplexek NMR adatai [BMIM][PF₆] ionfolyadékban

komplexek		$\delta(^{31}\text{P})$ (ppm)	$^1J(^{31}\text{P}, ^{195}\text{Pt})$ (Hz)	$^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P})$ (Hz)	$\delta(^{13}\text{C})$ (a) (ppm)	$^1J(^{13}\text{C}, ^{195}\text{Pt})$ (Hz)	$^2J(^{13}\text{C}, ^{13}\text{C})$ (Hz)
PtCl ₂ (bdpp)	1	8,5	3431	—			
PtCl(SnCl ₃)(bdpp)	1a	9,1	3370	24,4			
		5,0	3121	24,4			
Pt(SnCl ₃) ₂ (bdpp)	1b	10,6	3350 ± 8 ^(b)	—			
[PtCl(PPh ₃)(bdpp)] ⁺	1c	27,2	2403 ± 8 ^(b)	390; 15,0			
		18,4	2300 ± 8 ^(b)	390; 28,0			
		15,8	3500 ± 8 ^(b)	15,0; 28,0			
[PtCl(PPh ₃)(bdpp)] ⁺ (c)	1c	22,1	2368	392; 20,0			
		14,6	2309	392; 25,4			
		12,1	3454	20,0; 25,4			
[Pt(bdpp) ₂] ²⁺	1d	9,0	2233	—			
Pt(¹³ CN) ₂ (bdpp)	1e	3,4	2380	28,2	126,4	1022	25,0
		2,6	2384		127,7	1025	

A ³¹P NMR spektrumok 161,9 MHz frekvencián, a ¹³C NMR NMR spektrumok 100,6 MHz frekvencián, 70 °C-on készültek.

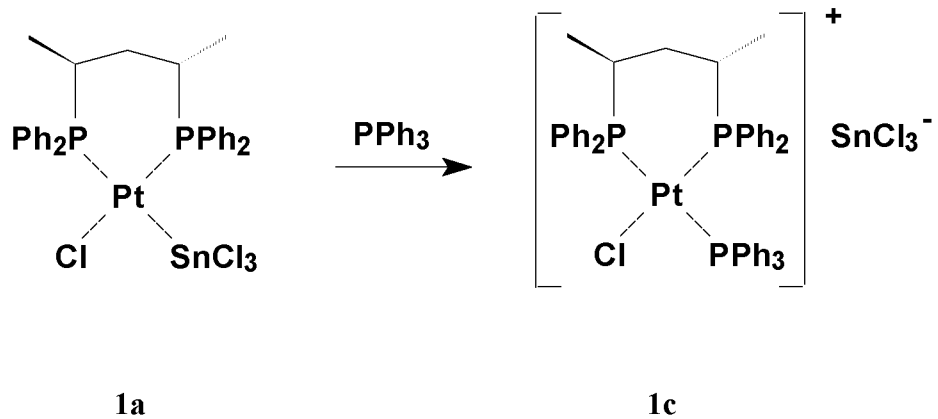
(a) a CN szénatomok kémiai eltolódásai

(b) a Pt szatellitiek kis intenzitása miatt a ¹J(³¹P, ¹⁹⁵Pt) csatolási állandók csak a táblázatban megadott pontossággal határozhatók meg

(c) a ³¹P NMR adatok CDCl₃-ban (lásd [141])

2.3.1.2. Platina-difoszfín-ón(II)-klorid rendszerek reakciója trifenil-foszfínnal

Az előző kísérlet folytatásaként a $\text{PtCl}_2(\text{bdpp})$ komplexet, valamint két ekvivalens ón(II)-kloridot tartalmazó elegyhez egy ekvivalens trifenil-foszfínt adtam. Az **1a** komplex triklorosztannáto liganduma trifenil-foszfínnra cserélődött, létrehozva az **1c** ionos komplexet.

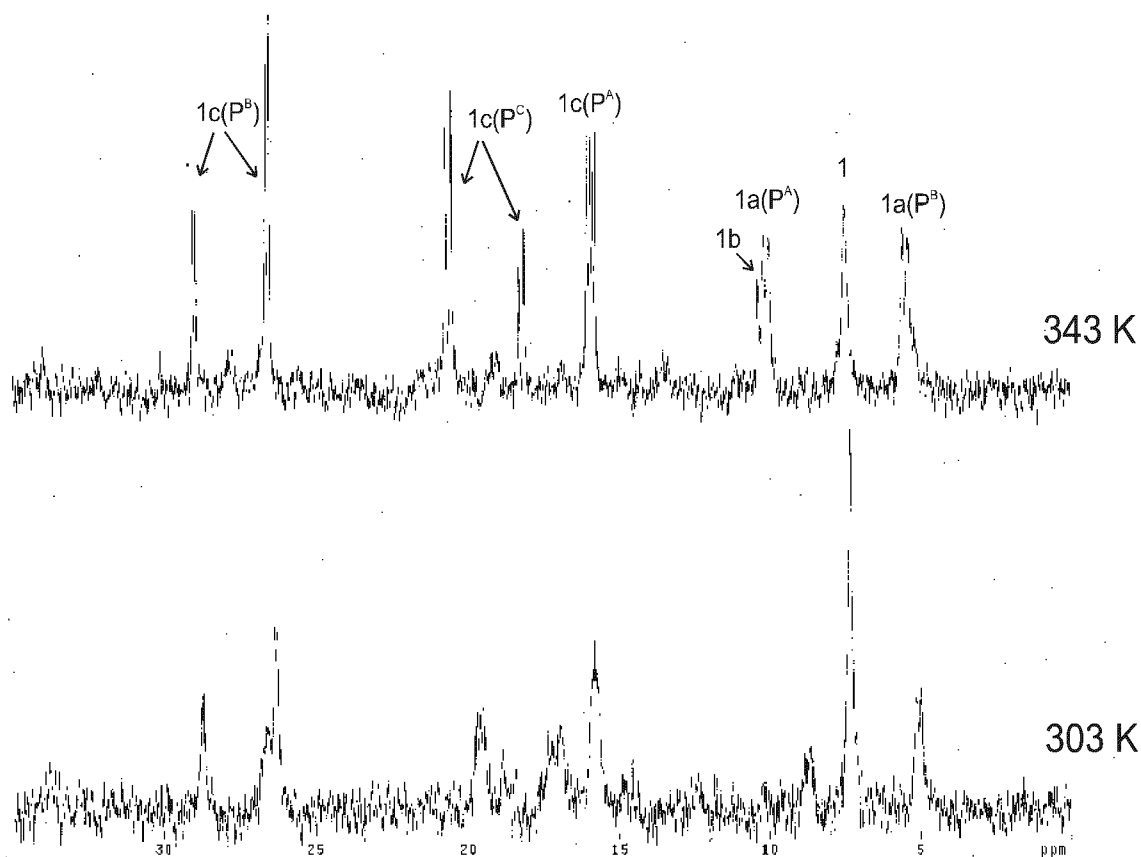


24. ábra Triklorosztannáto ligandum cseréje trifenil-foszfínnra

A 25. ábra ^{31}P NMR spektrumában a fent ismertetett **1**, **1a** és **1b** komplexek jelei mellett (kis kémiai eltolódás tartomány) az **1c** komplex kémiaiilag különböző három foszforatomjának AMX jelcsoportja látható.

A kloro ligandumhoz képest *transz* helyzetű (P^{A}) foszfor jelén a két szomszédos (*cisz* helyzetű) foszforral alkotott kis csatolási állandók (dublett dublettje) figyelhetők meg. A trifenil-foszfín (P^{C}) foszforatomja csatol a vele *transz* helyzetben levő (P^{B}) foszforral, ezért mindkét foszfor jele dubletté hasad. Emellett mindkettő csatol a velük *cisz* helyzetű (P^{A}) foszforral, tehát dublett dublettjét adják. A fenti komplex kationok ^{31}P NMR spektruma lehetővé teszi a foszforatomok egyértelmű hozzárendelését. A kapott $^1J(^{31}\text{P}, ^{195}\text{Pt})$ és $^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P})$ csatolási állandók egyaránt diagnosztikai jelentőségűek. A 3500 Hz körüli $^1J(^{31}\text{P}, ^{195}\text{Pt})$ csatolási állandók *transz* pozíciójú kloro-ligandumra, a 2500 Hz körüliek *transz* foszfor jelenlétére utalnak. A 15-20 Hz körüli *cisz*-P-P és a 400 Hz körüli *transz*-P-P kölcsönhatások ugyancsak segítik az egyértelmű hozzárendelést.

A 2.3.1.1. pontban ismertetett kísérlethez hasonlóan a reakció jelen esetben sem kvantitatív, viszont az átalakulás itt is hőmérsékletfüggő, reverzibilis.



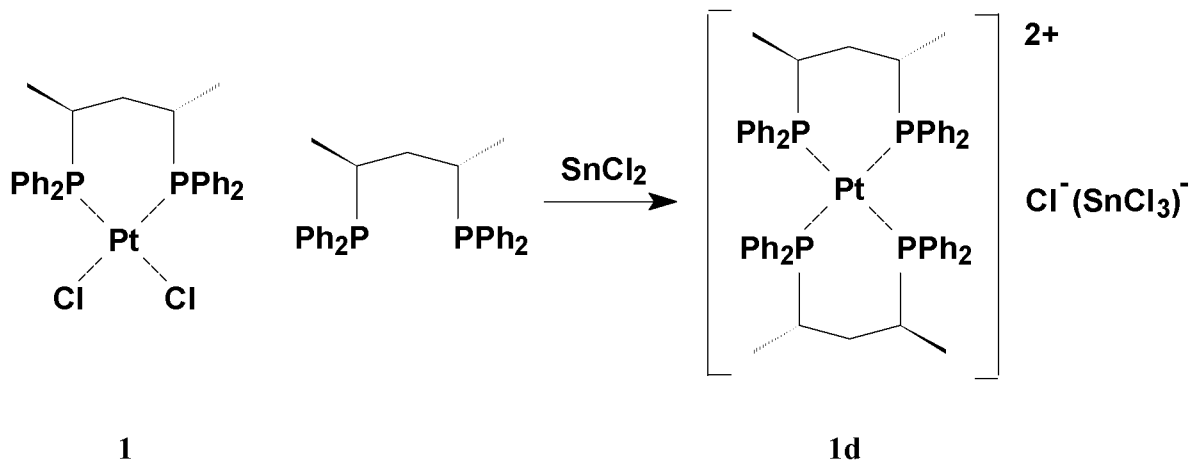
25. ábra Az 1c komplex képződése

Mind a kémiai eltolódások mind a csatolási állandók értékei megegyeznek a kloroformban tapasztalhatókkal [144]. Hozzá kell tenni azonban, hogy a platina szatellitok a „központi jelnél” rendszerint szélesebbek, különösen szélesek és kis intenzitásúak ionfolyadékokban. Legtöbb esetben értékük a kis felbontásnak köszönhetően (az ionfolyadék 70 °C-on is nagy viszkozitású) csak adott pontossággal határozhatók meg (2. táblázat, 23. és 25. ábra).

2.3.1.3. Platina-difoszfín-ón(II)-klorid rendszerek reakciója difoszfínokkal

Difoszfínokkal végzett kísérletek alapkísérleteként a $\text{PtCl}_2(\text{bdpp})$ 1 komplexhez ekvimoláris mennyiségű bdpp ligandumot és két ekvivalens ón(II)-kloridot adtam. A keletkezett termék a ^{31}P NMR spektrumában egy jelet ad 9,0 ppm értéknél, a két platina szatellitból számítható csatolási állandó pedig $^1J(^{31}\text{P}, ^{195}\text{Pt}) = 2233$ Hz. A $\text{PtCl}_2(\text{bdpp})$ komplex $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ ionfolyadékban mért adatai: $\delta(\text{P}) = 8,5$ ppm, $^1J(^{31}\text{P}, ^{195}\text{Pt}) = 3432$ Hz. Mindezek alapján azt mondhatjuk, hogy a keletkezett komplexben négy egyenértékű foszfor található, vagyis a bdpp ligandum a két kloro ligandum helyére lépett $[\text{Pt}(\text{bdpp})_2]^{2+}$ 1d

komplex kationt képezve, miközben azok — részben triklorosztannát ionná alakulva — elleniont képeznek.



26. ábra 'PtP₄' komplex kation (**1d**) képződése

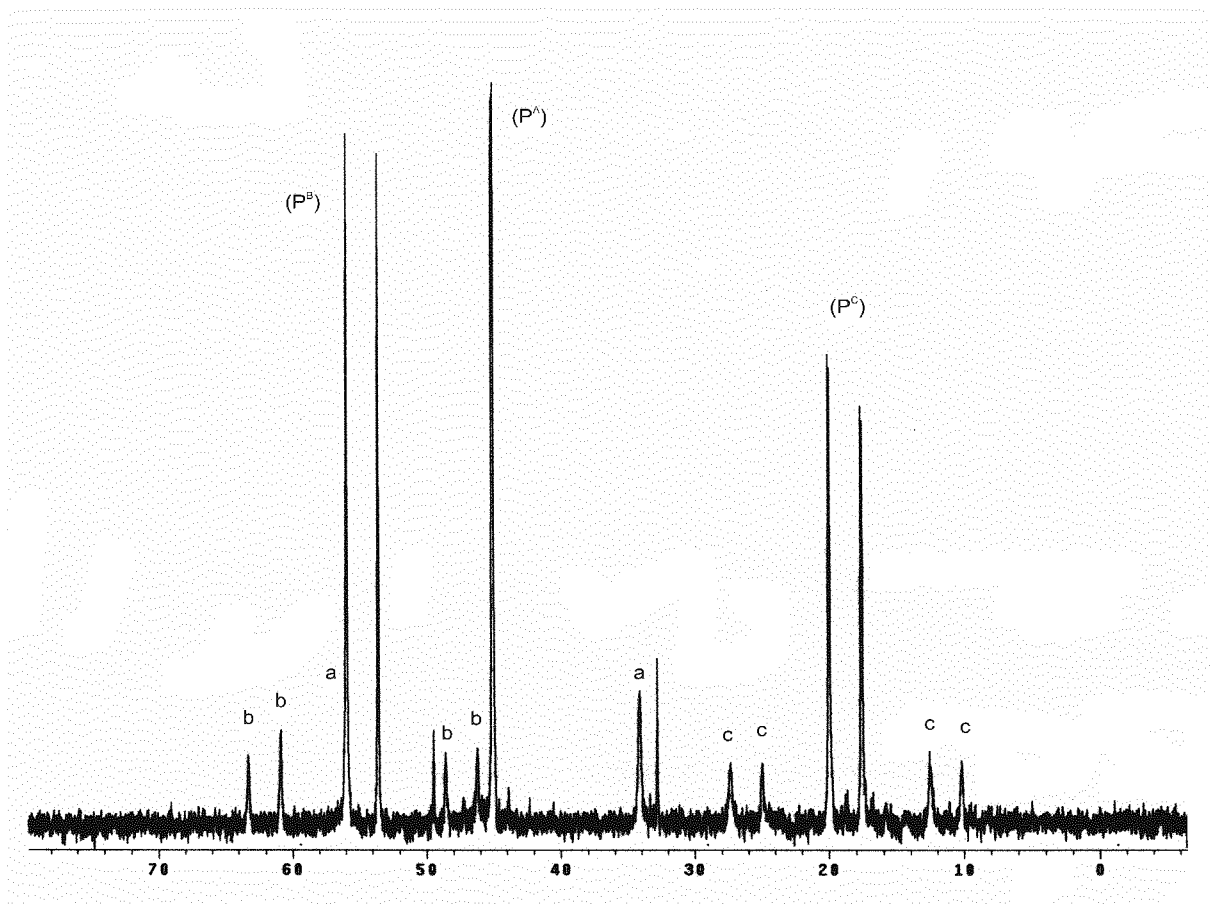
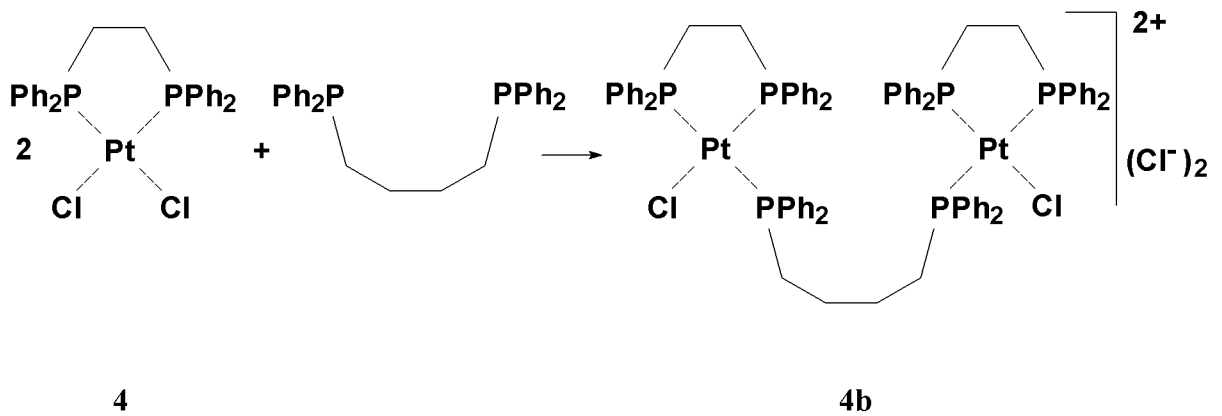
Az **1** komplex egységnyi ón(II)-klorid jelenlétében is teljes egészében **1d** komplexszé alakul. Ez egyértelműen azt jelzi, hogy a kedvezményezett hattagú kelátgyűrűt képező ligandumok esetén az SnCl_3^- jelenléte nem feltétele a 'PtP₄' kation kialakulásának. A kloro ligandumok is teljes mértékben disszociálnak klorid elleniont képezve.

Egy következő vizsgálat során a $\text{PtCl}_2(\text{dppe})$ **4** komplexhez azonos anyagmennyiségű dppb ligandumot adtam ón(II)-klorid nélkül, a 27. ábra alapján egy kétmagvú, dppb-hidas komplex keletkezik kvantitatívan.

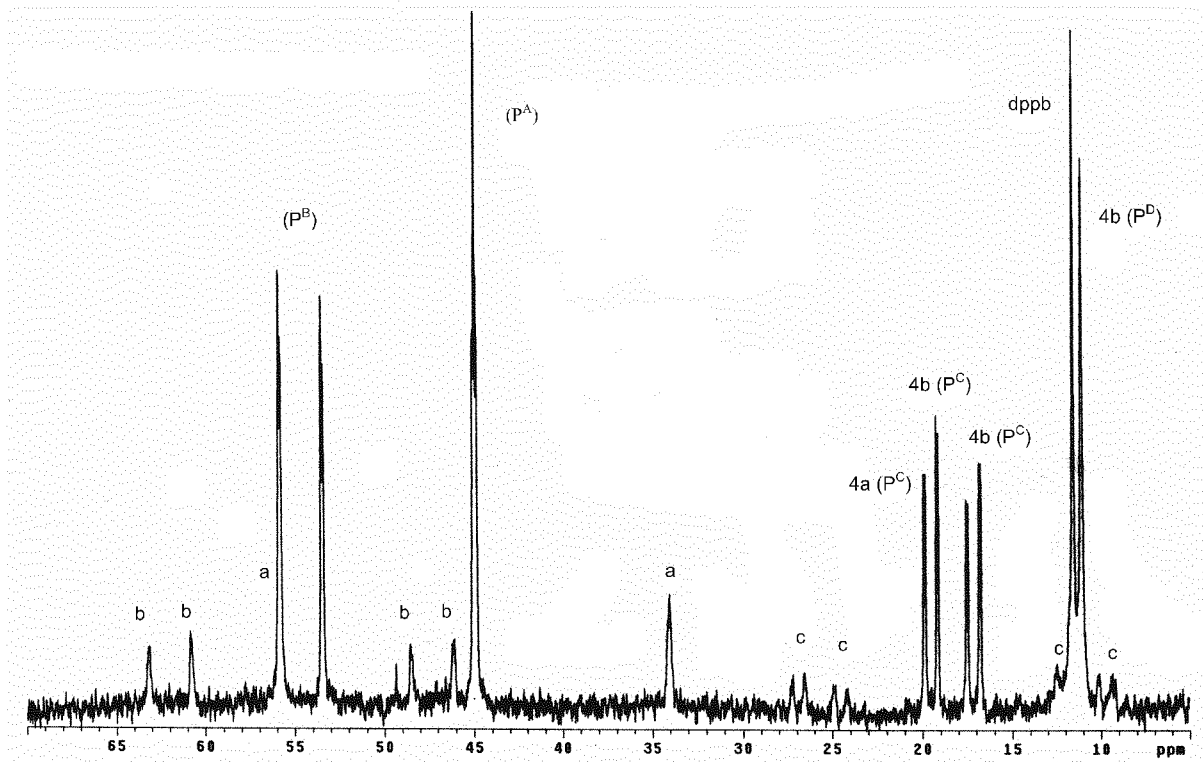
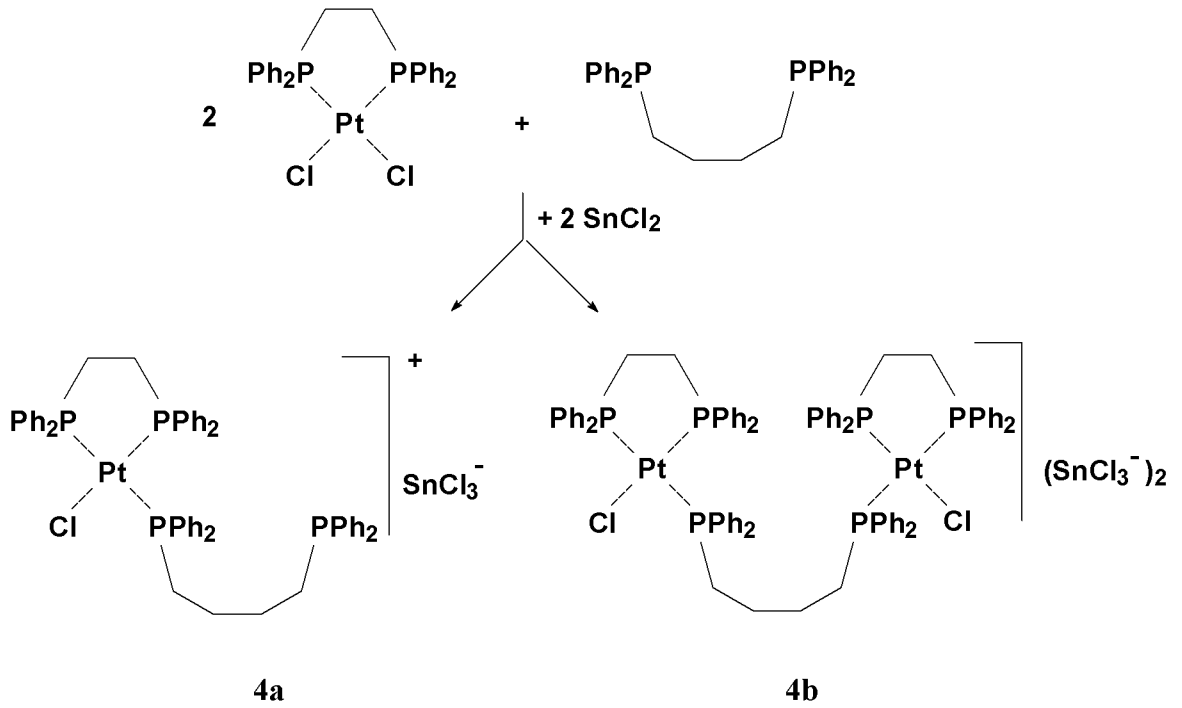
Amennyiben a $\text{PtCl}_2(\text{dppe})$ **4** komplexhez az azonos anyagmennyiségű dppb ligandumot két egység ón(II)-klorid jelenlétében adom, a 28. ábrán látható spektrumot kapjuk. A kísérlet érdekessége, hogy az elegyben két hasonló szerkezetű komplex (**4a**, **4b**) található. A komplexek NMR adatait a 3. táblázat tartalmazza.

A kloro ligandummal *transz* helyzetű (**P^A**) foszfor jelén (45,0 ppm) a két szomszédos foszforral kapott kis ($^2J(\text{P}^{\text{A}},\text{P}^{\text{B}}) = 17,1 \text{ Hz}$; $^2J(\text{P}^{\text{A}},\text{P}^{\text{C}}) = 15,6 \text{ Hz}$) csatolási állandók (dublett dublettje) figyelhetők meg mindkét (**4a**, **4b**) komplexben. A platina szatellitekből adódó csatolási állandó $^1J(^{31}\text{P},^{195}\text{Pt}) = 3537 \text{ Hz}$, amely egyértelműen *transz* helyzetű kloro ligandumra utal. A (**P^B**) foszfor egy *cisz* és egy *transz* foszforral csatol, ennek megfelelően a spektrumban egy kisebb ($^2J(\text{P}^{\text{A}},\text{P}^{\text{B}}) = 17,1 \text{ Hz}$) és egy nagyobb ($^2J(\text{P}^{\text{B}},\text{P}^{\text{C}}) = 384 \text{ Hz}$) csatolási állandót látunk. Vele *transz* helyzetben foszfor található, amit a $^1J(^{31}\text{P},^{195}\text{Pt}) \approx 2400$

Hozzácsatlakozási állandók mutatnak. A (P^C) foszfor csatlakozási állandói a (P^B) foszforéhoz teljesen hasonlóak, viszont itt már jól kivehető, hogy két különböző komplex (**4a**, **4b**) azonos pozícióban lévő foszfor-jeleiről van szó. Emellett **4a** komplex (P^D) nem koordinálódó foszfora egy szingulett jelet ad 11,1 ppm-nél, emellett a nem reagált dppb jele is látható 11,6 ppm értéknél.



27. ábra PtCl₂(dppe) **4** komplex reakciója dppb ligandummal



28. ábra $\text{PtCl}_2(\text{dppe})$ 4 komplex reakciója dppb ligandummal SnCl_2 jelenlétében

3. táblázat Platinakomplexek ^{31}P NMR adatai [BMIM][PF₆] ionfolyadékban

komplexek			$\delta(^{31}\text{P})$ (ppm)	$^1J(^{31}\text{P}, ^{195}\text{Pt})$ (Hz)	$^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P})$ (Hz)
PtCl ₂ (dppe)	4		43,9	3630	—
[PtCl(dppe)(η^1 -dppb)] ⁺	4a	P ^A	45,0	3537	17,1; 15,6
		P ^B	54,7	2390	17,1; 384
		P ^C	18,0	2400	15,6; 384
		P ^D	11,1	—	—
[PtCl(dppe)] ₂ (η^1 . η^1 - dppb)] ²⁺	4b	P ^A	44,9	3537	17,1; 15,6
		P ^B	54,6	2400	17,1; 384
		P ^C	18,7	2400	15,6; 384
[PtCl(bdpp)(η^1 -dppb)] ⁺	5a	P ^A	13,1	3480	17,1; 25,3
		P ^B	20,2	2330	17,1; 384
		P ^C	18,2	2270	25,3; 384
		P ^D	11,1	—	—
[PtCl(bdpp)] ₂ (η^1 . η^1 - dppb)] ²⁺	5b	P ^A	12,5	3500	18,2; 25,3
		P ^B	19,0	2400	18,2; 384
		P ^C	17,6	2010	25,3; 384
[PtCl(dppb)] ₂ (η^1 . η^1 - dppe)] ²⁺	6b	P ^A	15,8	3584	17,5; 23,4
		P ^B	19,5	2440	394; 17,5
		P ^C	17,0	2334	394; 23,4

A ^{31}P NMR spektrumok 161,9 MHz frekvencián, 50 °C-on készültek

(a) a foszfor nuklidok mindegyike „dublett dublettje” (dd) jelet ad (természetesen a P^D nem koordinálódó foszforatomok szingulettet)

Az egyik komplexben a belépő második foszfin (dppb) egyfogú ligandumként koordinálódik, $[\text{PtCl}(\text{dppe})(\eta^1\text{-dppb})]^+$ **4a** keletkezik, másik kétmagvú $[\{\text{PtCl}(\text{dppe})\}_2(\eta^1, \eta^1\text{-dppb})]^{2+}$ **4b** komplex ionban kétfogúként, hídhelyzetben.

Előzőekhez hasonló eredményt kaptam $\text{PtCl}_2(\text{bdpp})$ **1** komplex esetén, vagyis azonos anyagmennyiségű dppb ligandummal ón(II)-klorid nélkül a kétmagvú, dppb-hidas $[\{\text{PtCl}(\text{bdpp})\}_2((\eta^1, \eta^1\text{-dppb}))]^{2+}$ **5b** komplex ion kvantitatívan keletkezik. Ha az egységnyi dppb ligandumot és a két ekvivalens ón(II)-kloridot adom $\text{PtCl}_2(\text{bdpp})$ **1** komplexhez, a keletkezett rendszerben megtalálható a 'PtP₃' típusú **5a** és a kétmagvú **5b** komplex kb. 70/30 arányú elegye (323 K hőmérsékleten).

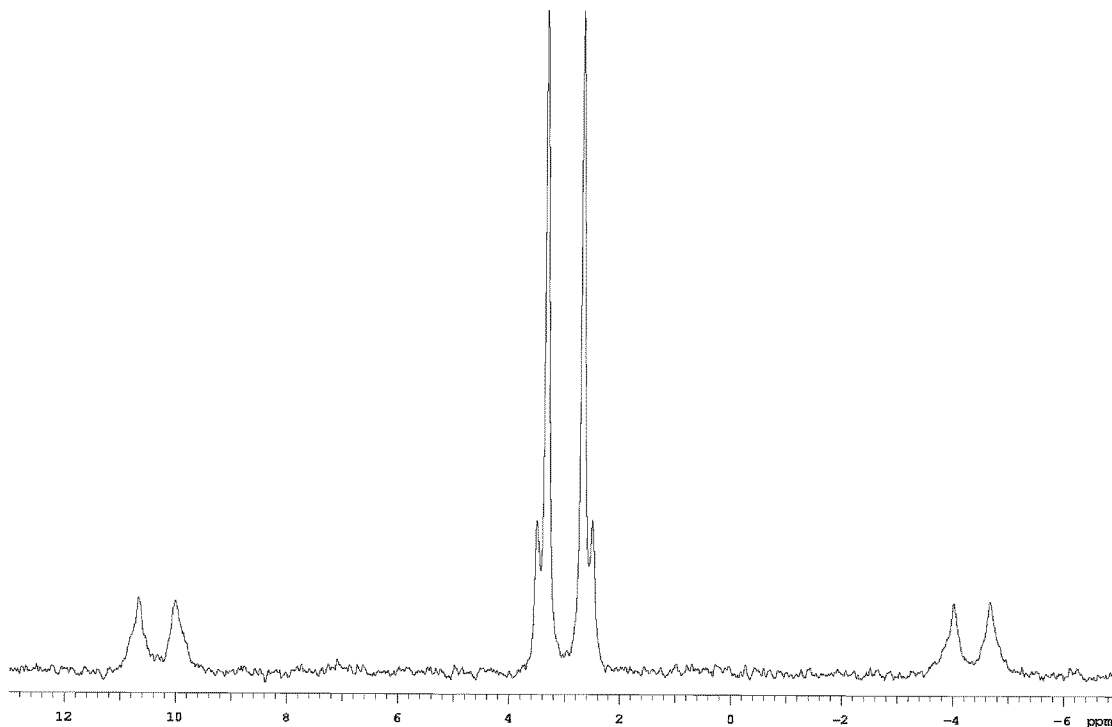
Érdekes, hogy ón(II)-klorid jelenlétében $\text{PtCl}_2(\text{dppb})$ **6** komplex dppe-vel való reakciója során az előzőeknél sokkal összetettebb rendszert kapunk. Legnagyobb mennyiségben egy tipikus AMX mintázatú jelcsoporttal jellemezhető kétmagvú komplex ion $[\{\text{PtCl}(\text{dppb})\}_2(\eta\text{-dppe})]^{2+}$ **6b** komplex keletkezik. A többi jel a $[\text{PtCl}(\text{dppb})(\eta^1\text{-dppe})]^+$, $\text{PtCl}(\text{SnCl}_3)(\text{dppb})$ valamint $\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_2(\text{dppb})$ komponensekhez köthető, teljes jellemzésük azonban aránylag csekély mennyiségük, a széles és kis intenzitású platina szatellitek, illetve a központi jelek átfedései miatt meglehetősen nehézkes.

A difoszfinokkal végzett inzerciós kísérletekből összegzésként megállapíthatjuk, hogy [BMIM][PF₆] ionfolyadékban két különböző difoszfin jelenlétében főtermékként eddig nem ismert $[\text{PtCl}(\text{difoszfin-I})(\eta^1\text{-difoszfin-II})]^+$ szerkezetű komplex ionok keletkeznek. Kloroformban ezzel ellentétben hasonló körülmények között nagyrészt $[\text{Pt}(\text{PP})_2]^{2+}$ kationok keletkeznek. Figyelemre méltó továbbá, hogy kloro ligandumok ón(II)-klorid nélkül is kvantitatívan cserélődhetnek foszfin ligandumra, tehát ionfolyadékban a triklorosztannáto ligandum mellett a kloro ligandum is jó távozó csoportnak bizonyult.

2.3.1.4. Cianokomplex keletkezése (kloro-ciano ligandumcserével) ionfolyadékban;

³¹P NMR és ¹³C NMR vizsgálatok

A szilárd $[\text{PtCl}_2(\text{bdpp})]$ komplexet és két ekvivalens 'jelzett', 99%-ban ¹³C izotópot tartalmazó kálium-cianidot $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ ionfolyadékban oldottam, majd a mintát kétnapi 70 °C-on történő melegítés után ³¹P és ¹³C NMR segítségével vizsgáltuk.

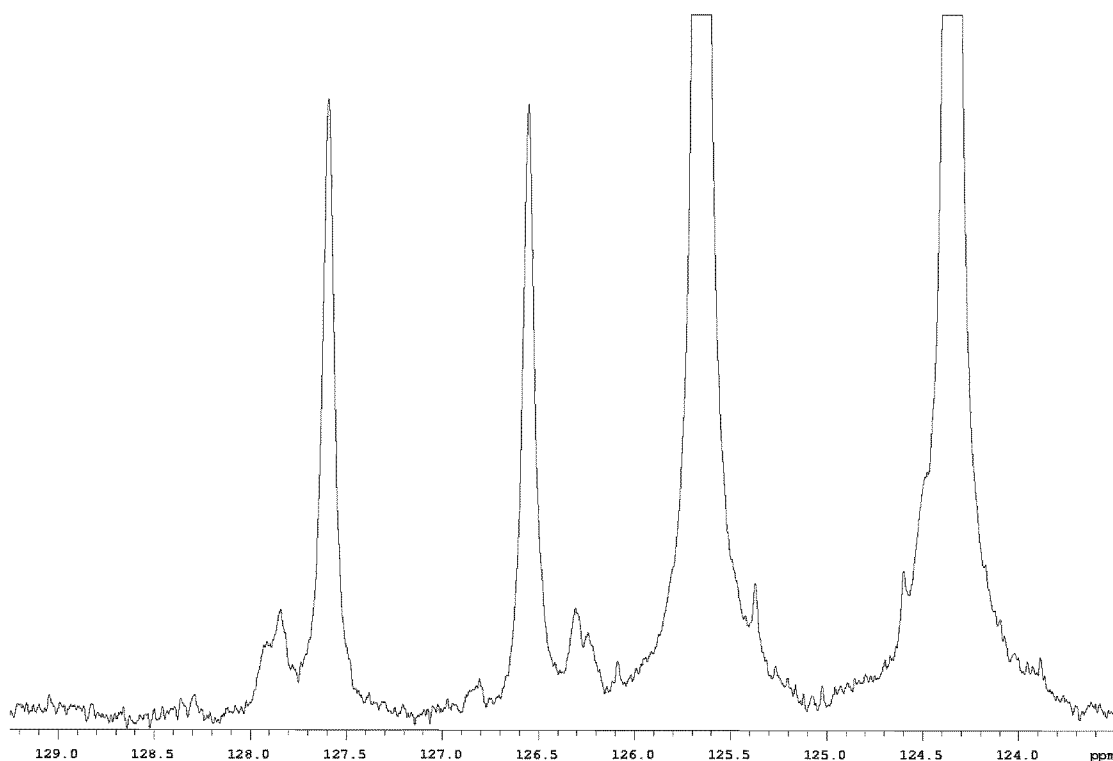


29. ábra $[Pt(^{13}CN)_2(bdpp)]$ **1e** komplex ^{31}P NMR spektruma

A platina szatellitiek meglepő módon élesen, a rendszer egyszerűségének következtében átfedések nélkül jelennek meg. A ^{13}C izotóp közismerten szintén $I=1/2$ magspinű NMR aktív nuklid, ezért sikeres csere esetén a két ^{31}P és a két ^{13}C síknégyzetes elhelyezkedésének köszönhetően AA'XX' másodrendű csatolási rendszer várható. A 29. ábra a ciano ligandumokat tartalmazó $[Pt(^{13}CN)_2(bdpp)]$ **1e** komplex ^{31}P NMR spektrumát mutatja.

A $^1J(Pt,P)$ csatolási állandó a kiindulási komplexhez viszonyítva erősen csökkent ($^1J(Pt,P^A) = 2380$ Hz és $^1J(Pt,P^B) = 2384$ Hz), ezen kívül a kémiai eltolódás is megváltozott. A cianokomplex foszforainak jele $\delta(P^A) = 2,6$ ppm és $\delta(P^B) = 3,4$ ppm értékeknél található. A két foszfor közti csatolás $^2J(P^A,P^B) = 28,2$ Hz.

A ^{13}C NMR spektrumban (30. ábra) a ^{31}P NMR spektrumhoz erősen hasonló 'AB kvartett' (két dublett másodrendű spektruma) jelet találunk. A két dublett $\delta(C^X) = 126,4$ ppm és $\delta(C^Y) = 127,7$ ppm értéknél található. A köztük levő csatolás $^2J(C^X,C^Y) = 25,0$ Hz, míg a platina szén csatolási állandó $^1J(Pt,C^X) = 1022$ Hz, illetve $^1J(Pt,C^Y) = 1025$ Hz. (A két nagy 'zavaró' jelet (125,6 ppm, 124,3 ppm) az ionfolyadék imidazol gyűrűjében levő két szomszédos szén adja.)

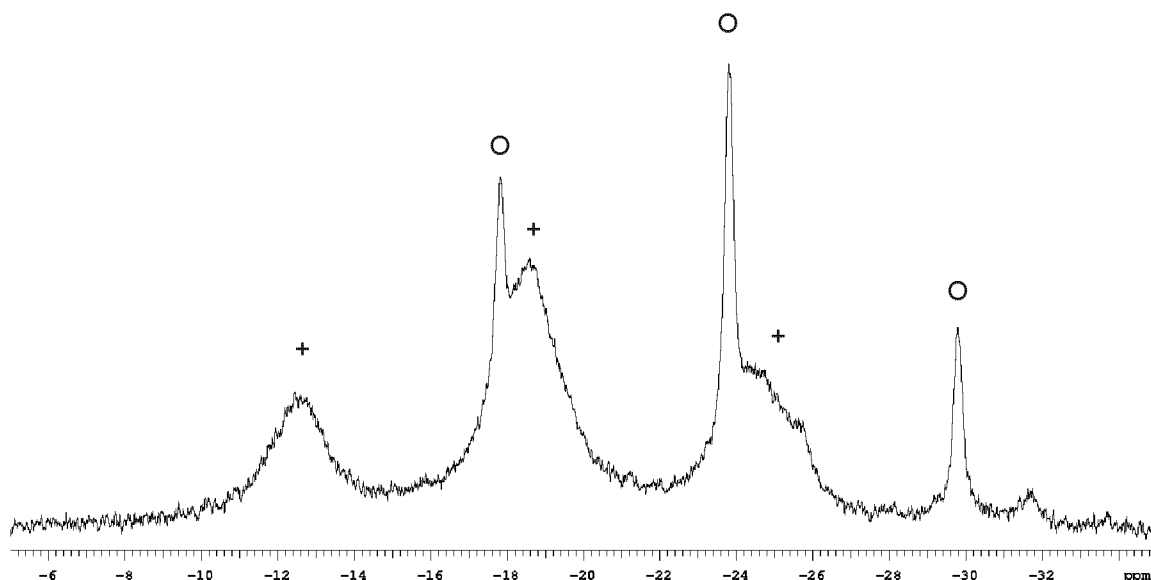


30. ábra $[Pt(^{13}CN)_2(bdpp)]$ 1e komplex ^{13}C NMR spektruma

Mindezek ismeretében teljes bizonyossággal megállapíthatjuk, hogy a keletkezett komplexben mindkét foszforhoz képest transz helyzetben ciano ligandum áll, tehát a Cl-CN ligandumcsere teljes.

2.3.1.5. A [BMIM][PF₆] ionfolyadék komplex anionjának mellékreakciói (a reakciók követése ³¹P NMR segítségével)

A [BMIM][PF₆] ionfolyadékban mint oldószerben végzett kísérletek során — különösen hosszabb reakcióidő esetén — a ³¹P NMR spektrumokban egy váratlan jelcsoport tűnt fel (-5) és (-35) ppm közti tartományban, melyek értelmezése kezdetben nem volt egyértelmű. Később kiderült, hogy a fenti jelek az ionfolyadékban levő [PF₆]⁻ ionok bomlásából származnak, melyek mennyiségét a levegő nedvességtartalmán kívül az ón(II)-klorid is jelentősen növeli. Bár inert atmoszférában történő tárolással a nedvesség felvétele elkerülhető, a bomlás lassítható, az említett jelek azonban a legnagyobb elővigyázatosság mellett is megjelennek (31.ábra).



31. ábra a $[PF_6]^-$ anion részleges bomlása

A bevezetőben már említettem, hogy a víz jelenléte sok esetben kifejezetten hátrányos lehet, mivel a fém aktív központjához koordinálódik vagy a fém-szén kötéssel reagál [87, 139], ezáltal a katalizátor működését gátolja. Meglepő, hogy erről a mellékreakcióról említést sem találunk (még a reakcióelegy 'vizes' feldolgozása esetén sem), holott joggal feltételezhető, hogy az esetek jó részében a fenti mellékreakció befolyásolhatja pl. a katalizátor működését. Bizonyítható tehát, hogy a tankönyvekben kis reakcióképességüként feltüntetett, a koordinációs kémiában széles körben ellenionként alkalmazott $[PF_6]^-$ anion az ionfolyadékos rendszerekben nem tekinthető inertnek. (A katalizátor aktivitását a fentiekén kívül az átmenetifém-imidazólium karbén komplex képződése is csökkentheti [132].)

Éppen ezen megfigyeléseink világítottak rá az ionfolyadékok tisztításának fontosságára. Azonos térfogatú acetonitrilben való oldás után aktív szénrel derítjük, majd a szenet szűrőpapíron kiszűrjük. Az acetonitril desztillálása után a még jelen levő acetonitril nyomokat vákuummal leszívjuk, a visszamaradó (>99,5% tisztaságú) ionfolyadékot argon

alatt tároljuk. Az ily módon megtisztított ionfolyadék több hónapon át nem mutatja a bomlás jeleit, a különböző katalitikus, szintetikus eljárásokhoz biztonságosan felhasználható.

A spektrumok egy részén a $(-5) - (-35)$ ppm "kritikus tartományban" nincsenek könnyen azonosítható csúcsok, 'PF_n' (n=2-5) rendszerek bonyolult, dinamikus egyensúlyáról van szó. Hosszabb idő után azonban két szabályos, binomiális tripllett megjelenése figyelhető meg. A 31. ábra egy kis nedvesség-tartalmú [BMIM][PF₆] ionfolyadék ³¹P NMR spektrumát mutatja. Jól kivehető egy szélesebb, illetve egy élesebb csúcsokból álló tripllett. A széles jelek a ligandumok gyors, a keskenyek azok lassabb cseréjével magyarázhatók. Az 1:2:1 arányból PF₂X_n rendszer kialakulására következtethetünk. A $\delta_1 = (-18,6)$ ppm kémiai eltolódásnál megfigyelhető széles tripllett csatolási állandója $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}) = 989$ Hz, míg az éles tripllett $\delta_2 = (-23,8)$ ppm kémiai eltolódásnál $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}) = 970$ Hz csatolási állandóval jellemezhető.

Kézenfekvőnek tűnik az a magyarázat, hogy a [PF₆]⁻ anion bomlásával keletkező, trigonális bipiramis geometriájú PF₅ ekvatoriális fluoratomjait viszonylag könnyen elveszíti. A kapott triplettek valószínűleg két hasonló szerkezetű *transz*-PF₂ szerkezeti részletnek köszönhetőek.

A [BMIM][PF₆] ionfolyadékban végzett ligandumcserés kísérletekből megállapítható, hogy a hagyományos szerves oldószerekben tapasztalhatókhöz hasonlóan mind az ón(II)-klorid beékelődése, mind a trifenil-foszfin szubsztitúció révén történő koordinációja lejátszódik. Az ón(II)-klorid inzerciója azonban erősebben függ a platínához kötött ligandum méretétől.

E rendszerek egyik legfontosabb előnye, hogy az oxidációval szemben stabilisak (néhány hétig levegőn állva sem képződnek foszfin-dioxidok, hemioxidok). A [PF₆]⁻ anion víz vagy ón(II)-klorid hatására bekövetkező bomlását azonban figyelembe kell venni, hiszen vizes feldolgozás esetén a termék és a katalizátor is károsodhat.

2.3.2. Komplexek vizsgálata [GaCl₄]⁻ aniont tartalmazó ionfolyadékokban

A [Bu₄N][GaCl₄] ionfolyadékban mindegyik PtCl₂(difoszfin) (1, 4, 7) komplex ³¹P NMR spektrumáról elmondható, hogy egyetlen foszforhoz rendelhető jellegzetes 1/4/1 arányú jelcsoportot tartalmaz. A két, platínához kapcsolódó foszfor kémiaailag egyenértékű, hiszen velük *transz* helyzetben azonos (kloro) ligandumok találhatók. A platina szatellitekből megállapítható $^1J(\text{Pt}, \text{P})$ csatolási állandók hasonlóak a [BMIM][PF₆] ionfolyadékban, illetve a különböző szerves oldószerben mért értékekhez.

4. táblázat PtCl₂(difoszfín) komplexek ³¹P NMR adatai [Bu₄N][GaCl₄] ionfolyadékban

komplexek		$\delta(^{31}\text{P})$ (ppm)	$^1J(^{31}\text{P}, ^{195}\text{Pt})$ (Hz)
PtCl ₂ (bdpp)	1	8,0	3404
PtCl ₂ (dppe)	4	40,8	3613
PtCl ₂ (<i>cis</i> -Ph ₂ P(HC=CH)PPh ₂)	7	47,3	3640

5. táblázat PtCl₂(difoszfín) komplexek ³¹P NMR adatai [BMIM][GaCl₄] ionfolyadékban

komplexek		$\delta(^{31}\text{P})$ (ppm)	$^1J(^{31}\text{P}, ^{195}\text{Pt})$ (Hz)	$^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P})$ (Hz)
PtCl ₂ (dppe)	4	43,3	3617	
PtCl ₂ (dppp)	8	(-2,1)	3400 (a)	
PtCl ₂ (dppb)	6	13,3	3560 (a)	
[PtCl(PPh ₃)(dppe)] ⁺	4c	46,4	3555	6,0; 15,7
		55,4	2429	6,0; 386
		24,1	2414	15,7; 386
[PtCl(PPh ₃)(dppp)] ⁺	8a	0,9	(b)	15,5; 29,9
		26,5	(b)	15,5; 390
		3,9	(b)	29,9; 390
[PtCl(PPh ₃)(dppb)] ⁺	6c	19,3	(b)	18,1; 24,2
		27,4	(b)	18,1; 398
		19,9	(b)	24,4; 398
[PtCl ₂ (dppe) ₂] ²⁺	4d	52,0	2308	

(a) a Pt szatellitek kis intenzitása miatt a $^1J(^{31}\text{P}, ^{195}\text{Pt})$ csatolási állandók csak adott pontossággal határozhatók meg

(b) a komplex rossz oldódása miatt nem meghatározható

Fontos különbség azonban, hogy sem a csatolási állandók, sem a kémiai eltolódások nem mutatnak lényeges változást ón(II)-klorid, illetve ón(II)-klorid és trifenil-foszfín együttes alkalmazása esetén (**4. táblázat**), vagyis az ón(II)-klorid Pt-Cl kötésbe történő beékelődése nem figyelhető meg (a platina-katalizált hidroformilezési reakció mechanizmusát ismerve katalitikus jelentősége csekély).

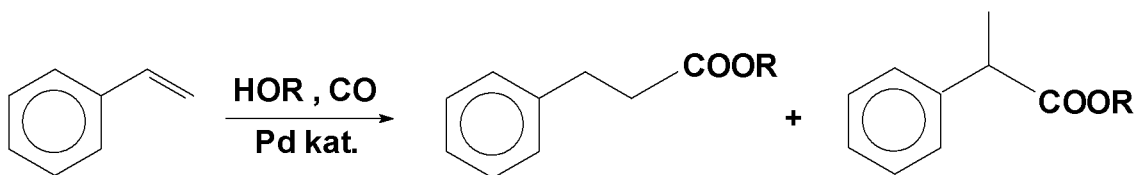
[BMIM][GaCl₄] ionfolyadékban azonban ón(II)-klorid nélkül is képződik 'PtP₃'-as és 'PtP₄'-es komplex ion (**5. táblázat**). A PtCl₂(dppp) **8** komplexhez ekvimoláris mennyiségű trifenil-foszfint adva [PtCl(PPh₃)(dppp)]⁺ **8a** komplex ion keletkezik. Egy jelcsoport emellett feltehetően a PtCl(GaCl₄)(dppp) komplexhez tartozik.

Míg [Bu₄N][GaCl₄] ionfolyadékban sem az ón(II)-klorid Pt-Cl kötésbe történő beékelődése, sem a trifenil-foszfín szubsztitúció révén történő koordinációja nem figyelhető meg, addig [BMIM][GaCl₄] ionfolyadékban ón(II)-klorid nélkül is képződik 'PtP₃'-as és 'PtP₄'-es komplex ion.

2.4. Hidroalkoxi-karbonilezési reakciók ionfolyadékokban

2.4.1. Hidroalkoxi-karbonilezések [BMIM][BF₄] és [BMIM][PF₆] ionfolyadékokban

Homogénkatalitikus vizsgálataim során először a szerves oldószerekben modellvegyületként használt sztírol hidroalkoxi-karbonilezési reakcióit vizsgáltam etanollal, *n*-propanollal, *i*-propanollal, *t*-butanollal, benzil-alkohollal és *n*-oktanollal. A kereskedelmi forgalomban is kapható, irodalomból ismert [BMIM][BF₄], illetve [BMIM][PF₆] ionfolyadékokat alkalmaztam reakció közegként.



32. ábra Sztírol hidroalkoxi-karbonilezése

A reakciók során sztírol reagált szén-monoxiddal és a megfelelő alkohollal. (Beméréskor, szobahőmérsékleten az autoklávot 100 bar CO nyomás alá helyeztük.) Az alkalmazott katalizátor vagy PdCl₂(PPh₃)₂ volt, vagy 'in situ' képződött PdCl₂(PPh₃)₂ és egy kétfogú ligandum (dppe, dppp, dppb) reakciója során. A reagáló folyadékok (sztírol, alkohol) szobahőmérsékleten nem elegyedtek egyik ionfolyadékkal sem, a reakció hőmérsékletén, 100 °C-on azonban homogén rendszert kaptam.

2.4.1.1. Hidroalkoxi-karbonilezés [BMIM][BF₄] ionfolyadékban

Minden esetben megfigyelhetünk kismértékű (2-5%) di-, oligo-, polimerizációs folyamatot, ezáltal a sztirol egy része „elvész”, nem alakul át a megfelelő észterre. Továbbá a palládium-katalizátor aktivitása a hagyományos szerves oldószerekben tapasztalhatónál látványosan kisebb. Difoszfinok jelenlétében a konverzió csökken (**6. táblázat**).

6. táblázat Sztírol hidroalkoxi-karbonilezése PdCl₂(PPh₃)₂ (+ligandum) katalizátor jelenlétében [BMIM][BF₄] ionfolyadékban

sorszám	ligandum	alkohol	konverzió ^(a) (%)	elágazó		R _{elágazó} ^(b) (%)
				észter (%)	lineáris észter (%)	
1	—	etanol	59	48	11	81
2	dppe	etanol	5	3	2	60
3	dppp	etanol	3	0,5	2,5	17
4	dppb	etanol	4	2	2	50
5 ^(c)	—	etanol	54	52	2	96
6 ^(c)	dppb	etanol	35	2	33	6
7	—	<i>n</i> -propanol	59	55	4	93
8	dppe	<i>n</i> -propanol	29	20	9	69
9	—	<i>i</i> -propanol	60	41	19	68
10	dppe	<i>i</i> -propanol	26	17	9	65
11	—	<i>t</i> -butanol	0	0	0	—
12	—	benzil-alkohol	93	93	0	100
13	dppe	benzil-alkohol	11	11	0	100
14	dppb	benzil-alkohol	8	8	0	100
15	—	<i>n</i> -oktanol	100	83	17	83
16	dppb	<i>n</i> -oktanol	100	77	23	77

Reakciókörülmények: Pd/sztírol = 1/50, t = 100 °C, p(CO) = 100 bar, reakcióidő: 24 óra.

A melléktermékek (di-, oligo, polimerek) alakuló sztirol mennyisége (2-5%) nem szerepel a konverzió oszlopában.

(a) csak az elágazó és lineáris észterekké alakult sztirol mennyisége (*n*-dodekán belső standard alapján GC-MS spektrumokból)

(b) elágazó észterre számolt regioszelektivitás [$n_{\text{elágazó}} / (n_{\text{elágazó}} + n_{\text{lineáris}}) \times 100$]

(c) toluol oldószerben

Általánosan megállapítható, hogy (néhány kivételtől eltekintve) főként elágazó észterek keletkeznek. Benzil-alkohol kivételével a difoszfínok hozzáadására az elágazó/lineáris észter arány csökken.

Az észterképződést erősen befolyásolja az alkohol szerkezete. Nem meglepő, hogy a hozzáadott katalizátortól függetlenül a nagy térkitöltésű *t*-butanol egyik ionfolyadékban sem képez terméket.

Az alkohol mellett a katalizátorhoz adott ligandumok is befolyásolják a termékelegy összetételét. Difoszfínok etanol esetén csökkentették leginkább az elágazó/lineáris arányt: PdCl₂(PPh₃)₂ katalizátorral az elágazó 2-fenilpropionsav-etilészter az észter termékek 81%-át adja, dppp jelenlétében ez csupán 17%. A konverzió 59%-ról nagymértékben (3-5%) csökkent.

Izopropil-alkohol, illetve *n*-propanol reakciója során difoszfínok nélkül a konverzió közepes (60 és 59%), dppe jelenlétében felére csökken. Az elágazó észterre számolt regioszelektivitás *n*-propanol esetén jobb (**6. táblázat** 7-9. és 8-10. kísérlet).

A *n*-oktanol jelenlétében végzett alkoxikarbonilezés magas konverziót (100%) és regioszelektivitást (83% és 77%) mutat. Benzilalkohol esetén a hozzáadott kelátképző foszfínok mellett is gyakorlatilag regiospecifikus reakciót tapasztaltunk, kizárólag elágazó 2-fenilpropionsav-benzilészter keletkezett (**6. táblázat** 12-14. kísérlet).

2.4.1.2. Hidroalkoxi-karbonilezés [BMIM][PF₆] ionfolyadékban

Hidroalkoxi-karbonilezési reakciókat a 2.4.1.1. fejezetben ismertetett anyagokkal és körülmények között [BMIM][PF₆] ionfolyadékban is elvégeztem.

A *n*-propanol kivételével főként lineáris észterek keletkeztek, *n*-oktanol esetén katalizátortól függetlenül ezt kaptuk kizárólagos termékként (**7. táblázat** 16-19. sor).

Difoszfínok alkalmazásával legtöbb esetben a lineáris/elágazó arány nő.

Bár e vizsgálatok fő célja nem az ionfolyadékos fázis újrafelhasználásának vizsgálata, optimális beállítása volt, néhány kísérletet tettünk ennek érdekében is. Az észterek, sztirol és az oligomer melléktermékek toluóllal extrahálhatók a [BMIM][PF₆]-os ionos fázisból, azonban a katalizátor kioldódása is megfigyelhető. A visszaforgatott rendszerben tapasztalható katalizátor-aktivitás az első három ciklus során 5-10%-kal csökkent. A további ciklusokban ez még inkább romlott. (A katalizátor kioldódása, ezáltal az aktivitás csökkenése szulfonált ligandumok esetén is (TPPTS) megfigyelhető [22].)

Az oligomerek, polimerek a hagyományos szerves oldószerekben is rendszeres kísérői a hidroalkoxi-karbonilezési reakciók termékeinek, mennyiségük azonban sokkal

kevesebb. E melléktermékek még a vizsgált, előzőleg szárított, alacsony víztartalmú (<200ppm), argon alatt tárolt ionfolyadékokban (különösen a [BMIM][PF₆]-ban) is megjelennek. *terc*-Butanol esetén, ahol észterképződés egyáltalán nem történik, a reakció kizárólagos termékei.

7. táblázat Sztírol hidroalkoxi-karbonilezése PdCl₂(PPh₃)₂ (+ligandum) katalizátor jelenlétében [BMIM][PF₆] ionfolyadékban

sorszám	ligandum	alkohol	konverzió ^(a) (%)	elágazó	lineáris	R _{elágazó} ^(b) (%)
				észter (%)	észter (%)	
1	—	etanol	32	13	19	41
2	dppe	etanol	38	8	30	21
3	dppp	etanol	4	2	2	50
4	dppb	etanol	100	9	91	9
5 ^(c)	dppb	etanol	12	2	10	17
6	—	<i>n</i> -propanol	80	51	29	64
7	dppe	<i>n</i> -propanol	100	49	51	49
8	dppb	<i>n</i> -propanol	88	52	36	59
9	—	<i>i</i> -propanol	100	33	67	33
10	dppe	<i>i</i> -propanol	37	12	25	32
11	dppb	<i>i</i> -propanol	42	5	37	12
12	—	<i>t</i> -butanol	0 ^(d)	0	0	—
13	—	benzil-alkohol	22	10	12	45
14	dppe	benzil-alkohol	32	13	19	41
15	dppb	benzil-alkohol	29	15	14	52
16	—	<i>n</i> -oktanol	12	0	12	0
17	dppe	<i>n</i> -oktanol	14	0	14	0
18	dppp	<i>n</i> -oktanol	16	0	16	0
19	dppb	<i>n</i> -oktanol	81	0	81	0

Reakciókörülmények: Pd/sztírol=1/50, t=100 °C, p(CO)=100 bar, reakcióidő: 24 óra.

(a) csak az elágazó és lineáris észterekké alakult sztírol mennyisége (*n*-dodekán belső standard alapján GC-MS spektrumokból)

(b) elágazó észterre számolt regioszelektivitás [$n_{\text{elágazó}} / (n_{\text{elágazó}} + n_{\text{lineáris}}) \times 100$]

(c) reakció hőmérséklete 80 °C

(d) kb. 30% sztírol dimer keletkezett (többi esetben 2-5%)

Míg [BMIM][BF₄]-ben dimerizáció alig tapasztalható, addig [BMIM][PF₆]-ban a különböző sztírol-dimerek keveréke akár a 30%-ot is elérheti. Ahogy a 2.3. fejezetben bemutatott ³¹P NMR-vizsgálatok alapján kiderült, ez valószínűleg a [PF₆]⁻ ellenionnak tulajdonítható.

A hőmérséklet csökkentése megoldást jelenthetne e mellékreakciók visszaszorítására, ez azonban a katalitikus aktivitás rovására történik, a hőmérsékletet 100 °C-ról 80 °C-ra csökkentve a folyamat konverziója 100%-ról 12%-ra zuhan (7. táblázat 4. és 5. sor). Az ionfolyadék viszkozitása megnő, ennek hatására a CO diffúziója lassul. Két ekvivalens trifenil-foszfin hozzáadása az oligomerek mennyiségét nem változtatja, a katalizátor hatékonyságát viszont egyértelműen gátolja.

Hagyományos szerves oldószerekben PdCl₂(PPh₃)₂ katalizátorral főként (vagy kizárólag) elágazó észter keletkezik, palládium-difoszfin rendszerek jelenlétében pedig a lineáris észter képződése kedvezményezett. Ionfolyadékokban a PdCl₂(PP) komplexek (PP = dppe, dppp, dppb) *'in situ'* képződnek: a trifenilfoszfin ligandumok kétfogú difoszfin kelátligandumokra cserélődnek.

Előzetes ismeretek alapján azt feltételeztük, hogy [BMIM][BF₄]-ben azért keletkezik inkább az elágazó 2-fenilpropionsav-észter, mert a katalizátor-intermedierek egyfogú ligandumokat tartalmaznak. A ³¹P NMR vizsgálatok alapján azonban egyértelművé vált, hogy a kiindulási PdCl₂(PPh₃)₂ komplexnek mindössze 30%-a alakult PdCl₂(dppp) komplexszé, 70%-ból *cis*-[PdCl(PPh₃)₂(η¹-dppp)]Cl komplex keletkezett, ahol a dppp egyfogú ligandumként kötődik a palládiumhoz. Ionfolyadékokban komplex kationok képződése (halogén-foszfin ligandumcserével) és jelenléte szerkezetükből adódóan gyakoribb.

[BMIM][PF₆] ionfolyadékban a PdCl₂(PPh₃)₂ komplexhez dppp ligandumot adva, csak PdCl₂(dppp) komplex képződik. Feltehetően ennek köszönhető, hogy — ellentétben a [BMIM][BF₄]-ben tapasztaltakkal — lineáris észterek keletkeznek nagyobb mennyiségben.

Összefoglalásként megállapítható, hogy [BMIM][BF₄] és [BMIM][PF₆] ionfolyadékokban különböző alkoholokkal végzett hidroalkoxi-karbonilezési kísérletek során

- *oligomerizációs/polimerizációs folyamatok erősödnek fel,*
- *az ionfolyadék erőteljesen befolyásolja a regioszelektivitást (míg tetrafluoroborát anion jelenlétében főként elágazó, addig a hexafluorofoszfát tartalmú oldószerben lineáris észter képződése figyelhető meg),*
- *a regioszelektivitást erősen befolyásolja mind az előkatalizátorhoz adott kelát-foszfin, mind az alkohol.*

2.4.2. Hidroetoxi-karbonilezés különböző ionfolyadékokban

A 2.4.1. fejezetben láttuk, hogy a különböző összetételű oldószerek eltérő tulajdonságai befolyásolhatják a kialakuló aktív katalizátor-szerkezetét, a hidroalkoxi-karbonilezési reakciók konverzióját, regioszelektivitását, a szempontunkból hátrányos melléktermékek mennyiségét is. A 2.2. fejezetben bemutatott vegyületek közül kiválasztottuk az alacsonyabb olvadáspontúakat ($op. < 100\text{ }^{\circ}\text{C}$), melyekben hidroetoxi-karbonilezéseket végeztem.

Sztirolhoz CO-ot (beméréskor 100bar) és etanolt adtam $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ vagy *'in situ'* $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ és dppf (1,1'-bisz-(difenilfoszfino)-ferrocén) jelenlétében. A reakciók során elágazó 2-fenilpropionsav-etilészter és lineáris 3-fenilpropionsav-etilészter keletkezett.

Minden esetben megfigyelhető oligomerizációs (polimerizációs) folyamat. $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ jelenlétében főként elágazó termékek képződtek (**8. táblázat**). A regioszelektivitás ionfolyadéktól függően 41-100%, a legkisebb éppen a széles körben használt [BMIM][PF₆]-ben. Az [acetonil-MIM][PF₆], [acetonil-MIM][BF₄] és [benzil-MIM][BF₄] ionfolyadékokban kizárólag elágazó terméket kaptam. Úgy tűnik, hogy — ellentétben a hexafluoro-foszfát-ionnal — a tetrafluoro-borát és tetrakloro-gallát ionok jelenléte az elágazó termék képződésének kedvez.

Az *'in situ'* rendszerben mindig lineáris észterek keletkeztek nagyobb mennyiségben (**9. táblázat**). Az elágazó/lineáris arány 0-47% közötti. Míg [benzil-MIM][BF₄]-ben nagyjából 1:1 arányt, [acetonil-MIM][PF₆]-ban kizárólag lineáris észter képződését tapasztaltuk.

Oligomerizációs (polimerizációs) reakciók minden esetben megfigyelhetők, különösen [PF₆]⁻ tartalmú ionfolyadékokban nagymértékű. E mellékreakciók a hagyományos szerves oldószerekben is tapasztalhatók, visszaszorításukra (s a koromszerűen megjelenő palládium-fém megjelenésének gátlására) aromás oldószerekben néhány csepp tömény sósav kiválóan alkalmasnak bizonyult [23]. A [PF₆]⁻ ellenion tartalmú ionfolyadékokban nedvesség hatására keletkező HF az oldat savasodását idézi elő, azonban az aromás oldószerekben tapasztaltakkal ellentétben itt éppen a savasodás szolgálhat magyarázatul e mellékfolyamatokra.

Az *'in situ'* $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ + dppf katalizátorrendszer jelenléte főként lineáris észter képződését idézte elő, a palládium-difoszfín rendszerek e hatása szerves oldószerekben is ismert. A $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ képződését [BMIM][BF₄] ionfolyadéokban ³¹P NMR segítségével követtük: a $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ jele (28,2 ppm) az idő múlásával csökken, míg a kialakuló $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ valamint a megjelenő PPh₃ jelei (37,2 ppm, illetve -4,6 ppm) egyre

intenzívebbek. A többi ionfolyadékban is hasonló jelenség figyelhető meg (a kémiai eltolódások 0,5-0,7 ppm különbséget mutatnak).

A regioszelektivitást az ionfolyadék szerkezete is erőteljesen meghatározza. A butil-csoportokat hasonló karakterű dodecil-, 4-cianopropil- vagy butilén- szubsztituensekkel helyettesítjük, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ katalizátorral jó (75-87%) értékeket kapunk (**8.táblázat** 3.4.7. sor). Acetonil- vagy benzil-csoportokkal csak elágazó észter képződött (**8.táblázat** 2.6.8. sor), ahogy hagyományos oldószerek esetében is. (E regioszelektivitás különbség az ionfolyadék alkotóinak feltehetően eltérő koordinációjával magyarázható. Az 1,3-dialkil-imidazólium alapú ionfolyadékok ($[\text{C}_{14}\text{MIM}][\text{PF}_6]$) esetében a $[\text{PF}_6]^-$ ion koordinációja ismert [142].)

Amennyiben az imidazólium-ion gyűrűjén elektronküldő szubsztituensek találhatók, a regioszelektivitás kevésbé változik dppf hatására. Közel azonos (alacsony) értékeket figyelhetünk meg (**9.táblázat** 1.3.4. sor).

8. táblázat Sztírol hidroetoxi-karbonilezése $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ katalizátorral különböző imidazólium-ion alapú ionfolyadékokban

sorszám	ionfolyadék	termékelegy összetétele			$R_{\text{elágazó}}^{(b)}$ (%)
		oligomerek, polimerek ^(a) (%)	elágazó észter (%)	lineáris észter (%)	
1	[BMIM][PF ₆]	32 ^(c)	13	19	41
2	[acetonil-MIM][PF ₆]	30 ^(c)	70	0	100
3	[cianopropil-MIM][PF ₆]	33 ^(c)	35	8	81
4	[dodecil-MIM][PF ₆]	28 ^(c)	54	18	75
5	[BMIM][BF ₄]	19 ^(c)	48	11	81
6	[acetonil-MIM][BF ₄]	14 ^(d)	86	0	100
7	[butilén-diMIM][BF ₄] ₂	15 ^(d)	39	6	87
8	[benzil-MIM][BF ₄]	35 ^(c)	65	0	100
9	[BMIM][GaCl ₄]	13 ^(d)	67	20	77

Reakciókörülmények: Pd/sztírol = 1/50, t=100 °C, p(CO) = 100 bar, reakcióidő: 24 óra.

(a) dimerek, oligomerek és polimerek (*n*-dodekán belső standard alapján GC-MS spektrumokból). A maradék sztírolt nem tartalmazza ez az oszlop.

(b) elágazó észterre számolt regioszelektivitás $[\frac{n_{\text{elágazó}}}{(n_{\text{elágazó}} + n_{\text{lineáris}})} \times 100]$

(c) főleg polimerek (dimerek <1%)

(d) kb. 10% polisztirol keletkezett

9. táblázat Sztírol hidroetoxi-karbonilezése PdCl₂(PPh₃)₂ + dppf 'in situ' katalizátorral különböző imidazólium-ion alapú ionfolyadékokban

sorszám	ionfolyadék	termékelegy összetétele			R _{elágazó} ^(b) (%)
		oligomerek, polimerek ^(a) (%)	elágazó észter (%)	lineáris észter (%)	
1	[BMIM][PF ₆]	20 ^(c)	11	49	18
2	[acetonil-MIM][PF ₆]	17 ^(c)	0	83	0
3	[cianopropil-MIM][PF ₆]	18 ^(c)	18	54	25
4	[dodecil-MIM][PF ₆]	22 ^(c)	17	61	22
5	[BMIM][BF ₄]	14 ^(c)	23	41	36
6	[acetonil-MIM][BF ₄]	27 ^(d)	13	60	18
7	[butilén-diMIM][BF ₄] ₂	24 ^(d)	22	54	29
8	[benzil-MIM][BF ₄]	30 ^(d)	33	37	47
9	[BMIM][GaCl ₄]	31 ^(d)	26	43	38

Reakciókörülmények: Pd/sztírol = 1/50, t = 100 °C, p(CO) = 100 bar, reakcióidő: 24 óra.

(a) dimerek, oligomerek és polimerek (*n*-dodekán belső standard alapján GC-MS spektrumokból). A maradék sztírolt nem tartalmazza a táblázat ezen oszlopa.

(b) elágazó észterre számolt regioszelektivitás [$n_{\text{elágazó}} / (n_{\text{elágazó}} + n_{\text{lineáris}}) \times 100$]

(c) főleg polimerek (dimerek <1%)

(d) főleg dimerek (kb. 5% polisztirol)

Ha ellenionként [PF₆]⁻ helyett [BF₄]⁻ ionokat alkalmazunk, az elágazó termék képződése kedvezményezett (**9.táblázat** 1. és 5. valamint 2. és 6. sor). Továbbá a tetrafluoroborát-típusú ionfolyadékokban sokkal „tisztább” reakciók mennek végbe, mint [PF₆]⁻ vagy [GaCl₄]⁻ esetén. A [BF₄]⁻ sokkal stabilabb, kevésbé hajlamos hidrolízisre, ezáltal 'savasodásra'.

Az ionfolyadékos fázis visszaforgatásával a katalizátor veszteség az első három ciklus során 10-25% között van. Ciklusonként palládiumra nézve két ekvivalens foszfint hozzáadása szükséges a rendszerhez. A GC-MS spektrumokban megjelenő PPh₃ (és PPh₃O) alapján a szabad foszfin kioldódása sokkal nagyobb mértékű, mint a palládium komplexé.

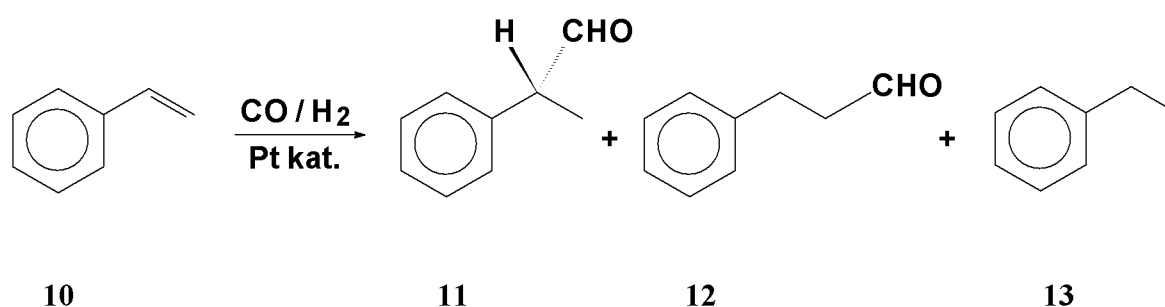
Tehát a különböző ionfolyadékokban végzett palládium-katalizált hidroetoxi-karbonilezési reakciók vizsgálataiból megállapíthatjuk, hogy

- imidazólium-ion alapú ionfolyadékokban sztírolból közepes regioszelektivitással keletkezik 2-fenilpropionsav-etilészter és 3-fenilpropionsav-etilészter,

- a regioszelektivitást a hozzáadott foszfin ligandumok erősen befolyásolják,
- kelátképző difoszfinok jelenlétében főként lineáris észter képződik, amely elektronszívó csoportot tartalmazó ionfolyadékokban kizárólagos termék lehet.

2.5. Hidroformilezési reakciók ionfolyadékokban

A Pt-bdpp-ón(II)-klorid katalizátorrendszert vizsgáltuk [BMIM][PF₆] oldószerben sztirol hidroformilezési reakciójában.



A kísérletek alapján megállapítható, hogy mind a hidroformilezési reakció kemoszelektivitása, mind az elágazó aldehidre (2-fenil-propanal, **11**) számolt regioszelektivitás hasonló az aromás oldószerben kapott értékekhez, a konverzió értékek azonban jóval kisebbek. Figyelemre méltó ugyanakkor, hogy a hőmérséklet növelése nem eredményezi a regioszelektivitás lényeges csökkenését, 30-35% körül marad.

A katalitikus aktivitás csökkenése a következő okokkal magyarázható. Az aktivitás szempontjából kulcsfontosságú Pt-SnCl₃ intermedierek képződése erősen oldószerfüggő. Míg szerves oldószerben a PtCl(SnCl₃)(difoszfin) komplex képződése kedvezményezett, ionfolyadékokban — bármely hőmérsékleten — a platina jelentős részben PtCl₂(difoszfin) formájában van jelen. Ugyancsak az aktivitás csökkenésének irányába hat, hogy a PtCl₂(difoszfin) egy része a szubsztrátum és a termékek által képezett szerves fázisba megy át, az ón(II)-klorid 'kokatalizátor' az ionfolyadékokban marad.

Korábbi vizsgálatokkal sikerült igazolni, hogy a platina-katalizált hidroformilezés elemi lépéseinél az ón(II)-klorid jelenléte alapvetően fontos. Jó távozó triklorosztannáto ligandumként üres koordinációs helyet képes kialakítani a platina koordinációs szférájában, így módon lehetőséget teremt a szén-monoxid koordinációjára. Elősegíti annak Pt-alkil kötésbe történő beékelődését, valamint az acilkomplex hidrogenolízisét [143].

10. táblázat Sztírol hidroformilezése $\text{PtCl}_2[(\text{S,S})\text{-bdpp}] + \text{SnCl}_2$
katalizátorrendszerrel $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ ionfolyadékban

Hőmérsélet [°C]	Reakcióidő [h]	Konverzió ^{a)} [%]	Regioszelektivitás ^{b)} [%]
40	50	15	35
60	20	33	35
80	6	35	32
100	6	40	30

a) $[\mathbf{11} + \mathbf{12} + \mathbf{13} \text{ (mól)}] / [\mathbf{10} + \mathbf{11} + \mathbf{12} + \mathbf{13} \text{ (mól)}] \times 100$

b) $[\mathbf{11} \text{ (mól)}] / [\mathbf{11} + \mathbf{12} \text{ (mól)}] \times 100$

3. Kísérleti rész

3.1. Vegyszerek

A trifenil-foszfint, 1,2-bisz(difenilfoszfino)-etánt (dppe), 1,3-bisz-(difenilfoszfino)-propánt (dppp), 1,4-bisz-(difenilfoszfino)-butánt (dppb), 1,1'-bisz-(difenilfoszfino)-ferrocént (dppf), klóracetont, 4-klórbutironitrilt és 1,4-diklórbutánt az Aldrich-tól vásároltuk és tisztítás nélkül használtam fel. A PdCl₂ egy részét Aldrich-tól vásároltuk, másik részét a Johnson Matthey Ltd. biztosította számunkra.

A Karl Fischer titrálóberendezés (Hidranal) az Aldrichtól származik. A titráláshoz szükséges metanol Riedel-de-Haën termék.

A [BMIM][PF₆] és [BMIM][BF₄] ionfolyadékok egyrészt az Aldrich-tól származnak, másrészt ismert eljárás alapján [51] készítettem. A [dodecil-MIM][PF₆]-ot szintén leirat alapján [145] állítottam elő. Az általam előállított ionfolyadékok minősége a vásároltakéval megegyező. Az ionfolyadékokat argon alatt tároltam. Víztartalmukat Karl Fischer módszerrel határoztuk meg, katalitikus reakciókban a 200 ppm alatti víztartalom elfogadható. A [BMIM][PF₆] tisztítása során 10 ml ionfolyadékot 20 ml acetonitrilben oldottam, ehhez 1 g aktív szenet adtam. Az aktív szén leszűrése után az acetonitrilt argon atmoszférában desztilláltam. Az ionfolyadékot 4 órán át nagyvákumban szívattam végül argon alatt tároltam.

Az oldószereket, toluolt, különböző alkoholokat standard eljárások alapján szárítottam. Sztirolt felhasználás előtt frissen desztilláltam. A PdCl₂(PPh₃)₂ komplexet ismert eljárással [146] készítettem.

3.2. Analitikai módszerek

Az előállított ionfolyadékok jellemzéséhez, valamint a koordinációs kémiai vizsgálatokhoz használt ¹H, ¹³C és ³¹P NMR spektrumokat Varian Inova 400 spektrométer segítségével készítettük, 400,13; 100,62 és 161,9 MHz frekvencián. A δ kémiai eltolódásokat ppm-ben adtuk meg, CHCl₃-hoz (7,26 és 77,00 ppm ¹H és ¹³C esetén), illetve H₃PO₄ 85%-os oldatához viszonyítva.

Ionfolyadékokban történő koordinációs kémiai vizsgálatok során az NMR-csőbe 2 mm átmérőjű, D₂O-t tartalmazó inzert-csövet tettünk, ennek jelét használtuk fel a δ kémiai eltolódások meghatározásához.

A katalitikus reakciók mintáinak eredményét egy OV-1 borítású kapilláris kolonnával töltött Hewlett Packard 5830A gázkromatográf segítségével határoztuk meg, belső standardként dodekánt alkalmaztunk.

Az IR-spektrumok Nicolet 5700 FT-IR típusú készülékkel készültek.

3.3. Vegyületek előállítása

[acetonil-MIM][PF₆] előállítása

100 cm³-es háromnyakú gömblombikba argon atmoszférában bemértem 4,93 g (60 mmol) 1-metilimidazolt, majd kevertetés közben cseppenként (percenként 5 csepp) adtam hozzá 5,55 g (60 mmol) klóracetont. Erősen exoterm reakció közben fekete sűrű folyadék képződött, melyet 70 °C-os olajfürdőn 24 órán át kevertettem. A keletkezett [acetonil-MIM]Cl-ot 60 cm³ desztillált vízben oldottam, majd szobahőmérsékleten egy 250 cm³-es főzőpohárban kevertetés közben cseppenként 19 g 60%-os HPF₆-oldatot adtam hozzá (mely 78 mmol HPF₆-ot tartalmaz). 3 óra kevertetés után a szerves fázist a vizes fázistól választótölcsérral szétválasztottam, semleges kémhatásig mostam vízzel. A keletkezett terméket 70 °C-os olajfürdőn 3 órán át vákumban (<1 Hgmm) szárítottam.

¹H NMR (DMSO-d₆/CDCl₃, 400 MHz):

δ 8,88 (s, 1H); 7,54 (s, 1H); 7,44 (s, 1H); 5,22 (s, 2H); 3,86 (s, 3H); 2,18 (s, 3H).

¹³C NMR (DMSO-d₆/CDCl₃, 100,6 MHz):

δ 199,0; 137,4; 123,5; 122,8; 57,1; 35,8; 26,6.

Olvadáspont: 59–67 °C.

[cianopropil-MIM][PF₆] előállítása

100 cm³-es háromnyakú gömblombikba argon atmoszférában bemértem 4,93 g (60 mmol) 1-metilimidazolt, majd kevertetés közben lassan adtam hozzá 7,46 g (72 mmol) 4-klór-butironitrilt, majd 70 °C-os olajfürdőn 4 napig kevertettem. A fölösleges 4-klór-butironitrilt vákumban 2 óra alatt leszívattam. A keletkezett [cianopropil-MIM]Cl-ot 60 cm³ desztillált vízben oldottam, majd szobahőmérsékleten egy 250cm³-es főzőpohárban kevertetés közben cseppenként 19 g 60%-os HPF₆-oldatot adtam hozzá (mely 78 mmol HPF₆-ot tartalmaz). 3 óra kevertetés után a szilárd fázist Büchner-tölcséren semleges kémhatásig mostam vízzel. A keletkezett terméket 70 °C-os olajfürdőn 3 órán át vákumban (<1 Hgmm) szárítottam.

^1H NMR (DMSO- d_6 /CDCl $_3$, 400 MHz): δ 9,09 (s, 1H); 7,67 (s, 1H); 7,59 (s, 1H); 4,23 (t, 5,7 Hz, 2H); 3,82 (s, 3H); 2,48 (t, 5,8 Hz, 2H); 2,12 (qi, 11,5 Hz, 2H).

^{13}C NMR (DMSO- d_6 /CDCl $_3$, 100,6 MHz): δ 136,8; 123,7; 122,2; 118,8; 47,6; 35,7; 25,3; 13,5.

Olvadáspont: 69–74 °C.

[acetonil-MIM][BF $_4$] előállítása

A 3.3.1. szerint [acetonil-MIM]Cl-ot készítettem, amit 60 cm 3 desztillált vízben oldottam, majd szobahőmérsékleten egy 250 cm 3 –es főzőpohárban kevertetés közben cseppenként 13,7 g 50%-os HBF $_4$ -oldatot adtam hozzá (mely 78 mmol HBF $_4$ -et tartalmaz). Az elegyet 3 óra kevertetés után óvatosan (a habzás miatt) rotadesztilláló készülék segítségével bepároltam, vízzel semleges kémhatásig mostam. A keletkezett terméket 70 °C-os olajfürdőn 3 órán át vákumban (<1 Hgmm) szárítottam.

^1H NMR (DMSO- d_6 /CDCl $_3$, 400 MHz): δ 8,72 (s, 1H); 7,48 (s, 1H); 7,38 (s, 1H); 5,18 (s, 2H); 3,85 (s, 3H); 2,17 (s, 3H).

^{13}C NMR (DMSO- d_6 /CDCl $_3$, 100,6 MHz): δ 199,1; 137,1; 123,4; 122,8; 57,0; 35,7; 26,3.

Olvadáspont: 70–72 °C.

[butilén-MIM $_2$][BF $_4$] $_2$ előállítása

100 cm 3 -es háromnyakú gömblombikba argon atmoszférában bemértem 6,57 g (80 mmol) 1-metil-imidazolt majd kevertetés közben lassan hozzáadtam 5,08 g (40 mmol) 1,4-diklórbutánt. Az elegyet 70°C-os olajfürdőn 4 napig kevertettem. A keletkezett [butilén-MIM $_2$]Cl $_2$ -ot 60 cm 3 desztillált vízben oldottam, majd szobahőmérsékleten egy 250 cm 3 -es főzőpohárban kevertetés közben cseppenként 18,3 g 50%-os HBF $_4$ -oldatot adtam hozzá (mely 104 mmol HBF $_4$ -et tartalmaz). Az elegyet 3 óra kevertetés után óvatosan (a habzás miatt) rotadesztilláló készülék segítségével bepároltam, vízzel semleges kémhatásig mostam. A keletkezett terméket 70 °C-os olajfürdőn 3 órán át vákumban (<1 Hgmm) szárítottam.

^1H NMR (DMSO- d_6 /CDCl $_3$, 400 MHz): δ 8,84 (s, 1H); 7,52 (s, 1H); 7,48 (s, 1H); 4,14 (br s, 2H); 3,80 (s, 3H); 1,79 (br s, 2H).

^{13}C NMR (DMSO- d_6 /CDCl $_3$, 100,6 MHz): δ 136,2; 123,4; 122,0; 48,1; 35,5; 25,9

Olvadáspont: 52–55 °C.

[benzil-MIM][BF₄] előállítása

100 cm³-es háromnyakú gömblombikba argon atmoszférában bemértem 4,93 g (60 mmol) 1-metil-imidazolt majd kevertetés közben lassan hozzáadtam 7,60 g (60 mmol) benzil-kloridot. Az elegyet 70 °C-os olajfürdőn 24 óráig kevertettem. A keletkezett [benzil-MIM]Cl-ot 60 cm³ desztillált vízben oldottam, majd szobahőmérsékleten egy 250 cm³-es főzőpohárban kevertetés közben cseppenként 13,7 g 50%-os HBF₄-oldatot adtam hozzá (mely 78 mmol HBF₄-et tartalmaz). 3 óra kevertetés után a szerves fázist a vizes fázistól választótölcsérral szétválasztottam, semleges kémhatásig mostam vízzel. A keletkezett terméket 70 °C-os olajfürdőn 3 órán át vákumban (<1 Hgmm) szárítottam.

¹H NMR (DMSO-d₆/CDCl₃, 400 MHz): δ 9,04 (s, 1H); 7,55 (s, 1H); 7,51 (s, 1H); 7,38-7,32 (m, 5H); 5,34 (s, 2H); 3,82 (s, 3H)

¹³C NMR (DMSO-d₆/CDCl₃, 100,6 MHz): δ 136,3; 133,9; 128,8; 128,7; 128,4; 128,3; 128,1; 123,7; 122,1; 52,2; 35,7.

Olvadáspont: 28–32 °C.

[BMIM][GaCl₄] előállítása

250 cm³-es háromnyakú gömblombikba argon atmoszférában bemértem 22,7 g (276 mmol) 1-metil-imidazolt majd kevertetés közben lassan hozzáadtam 35 cm³ (331 mmol) 1-klórbutánt. Az elegyet 70 °C-os olajfürdőn 4 napig kevertettem. A felesleges 1-klórbutánt 80°C-on vákumban leszívattam, a palasárga [BMIM]Cl ionfolyadék 60 °C-on kristályosodik, fehér kristályokat kapunk.

100 cm³-es háromnyakú gömblombikba argon atmoszférában 5,13 g (28,4 mmol) 70 °C-on megolvasztott [BMIM]Cl-hoz 5,00 g gallium(III)-kloridot adtam majd 24 órán át 70 °C-os olajfürdőn kevertettem. Átlátszó viszkózus anyagot kaptam.

¹H NMR (DMSO-d₆/CDCl₃, 400 MHz): δ 9,07 (s, 1H); 7,69 (s, 1H); 7,63 (s, 1H); 4,12 (t, 5,8 Hz, 2H); 3,82 (s, 3H); 1,74 (qi, 11,8Hz, 2H); 1,24 (sx, 15,1Hz, 2H); 0,87 (t, 6,0Hz, 3H)

¹³C NMR (DMSO-d₆/CDCl₃, 100,6 MHz): δ 136,4; 123,6; 122,2; 48,6; 35,8; 31,3; 18,8; 13,2

Olvadáspont: (-78) °C-on is folyadék

3.4. Hidroalkoxikarbonilezési reakciók leírása

0,5 ml ionfolyadékot tartalmazó üvegcsőben oldottam 7,0 mg (0,01 mmol) $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ komplexet (*in situ* rendszerek esetén még 0,01 mmol dppe, dppp, dppb vagy dppf ligandumot), amelyhez 57 μl (0,5 mmol) sztirolt és 2 mmol alkoholt adtam. Az üvegcsövet egy 100 ml-es autoklávban argon védőgázba helyeztem. Az argont szén-monoxidra cseréltem, 100bar nyomásra állítottam be, majd 24 órán át 100 °C-os olajfürdőben tartottam. A reakcióidő leteltével a szerves termékeket 1,0 ml toluollal 60 °C-on kevertetéssel extraháltam. A toluolos fázishoz 57 μl *n*-dodekánt adtam (belső standard), amit hűtés után gázkromatográffal (OV-1 borítású kapilláris kolonnával töltött Hewlett Packard 5830A) vizsgáltunk.

3.5. Hidroformilezési reakciók leírása

Általában 0,5 ml ionfolyadékot tartalmazó üvegcsőben oldottam 4,7 mg (0,01 mmol) $\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2$ komplexet, 4,3 mg (0,02 mmol) SnCl_2 -ot (esetenként még 0,01 mmol dppe, dppp, dppb vagy dppf ligandumot) amihez 57 μl (0,5 mmol) sztirolt adtam. Az üvegcsövet egy 100 ml-es autoklávban argon védőgázba helyeztem. Az argont CO/H₂ elegyre cseréltem, legtöbbször 80 bar nyomásra állítottam be majd 24 órán át 100 °C-os olajfürdőben tartottam. A reakcióidő leteltével a szerves termékeket 1,0 ml toluollal 60 °C-on kevertetéssel extraháltam. A toluolos fázishoz 57 μl *n*-dodekánt adtam (belső standard), amit hűtés után gázkromatográffal (OV-1 borítású kapilláris kolonnával töltött Hewlett Packard 5830A) vizsgáltunk.

Összefoglalás

Doktori munkám során a katalizátorként elterjedten alkalmazott platina-foszfin komplexek koordinációs kémiáját vizsgáltam ionfolyadékokban. A gyakorlati jelentőségű származékok kutatását indokolta az a tény is, hogy ionfolyadékokban még a lehetséges elemi reakciókat sem ismerjük.

Ennek megfelelően munkám legfontosabb célja a platinakomplexekből (potenciális katalizátor-prekursorokból) ionfolyadékokban kialakuló komplexek szerkezetének, néhány alapvető reakciójának vizsgálata. Ugyancsak célom újabb ionfolyadékok szintézise, valamint a fenti komplexek katalitikus viselkedésének vizsgálata különböző ionfolyadékokban. Az alábbiakban röviden kitérek a 'hagyományos' szerves oldószerekben kapott eredményekkel való összehasonlításra is.

Munkám legfontosabb eredményei az alábbiakban foglalhatók össze.

1. A platina-bdpp-ón(II)-klorid rendszerek esetén [BMIM][PF₆] ionfolyadékokban — a halogénezett oldószerekben hasonló körülmények között kizárólagosan keletkezett — PtCl(SnCl₃)(bdpp) mellett képződött a Pt(SnCl₃)₂(bdpp) komplex is. Az egyensúlyi elegyben az ón(II)-klorid Pt-Cl kötésbe történő kétszeres beékelődésével keletkező komplex mennyisége a hőmérséklet növelésével nő.
2. A kétfogú (bdpp) és egyfogú (PPh₃) foszfit egyidejűleg tartalmazó rendszerben a fenti komplexek mellett megfigyelhető volt a [PtCl(bdpp)(PPh₃)]SnCl₃ is.
3. A [Pt(difoszfin)₂]²⁺ komplex kation teljes átalakulással keletkezik PtCl₂(bdpp) + bdpp rendszerben. Hasonló 'homo-difoszfinos', ám nem hatta-gú kelátgyűrűket eredményező esetekben a 'PtP₄' komplex csupán nyomokban keletkezett.
4. A két különböző difoszfit tartalmazó (pl. bdpp + dppb) rendszerekben kétmagvú, a 'belépő' ligandumot hídhelyzetben tartalmazó [{PtCl(bdpp)}₂(η¹,η¹-dppb)]²⁺ komplex kation keletkezik. Ón(II)-klorid jelenlétében - a szerves oldószerekben tapasztaltaktól eltérően - két, szerkezetileg hasonló 'PtP₃' komplex keletkezett. Az előbb említett komplex mellett egy másik is megjelenik, melyben a belépő második foszfin (dppb) egyfogú ligandumként koordinálódik, [PtCl(bdpp)(η¹-dppb)]⁺ keletkezik.

5. A korábbi halogénezett szénhidrogénekben végzett vizsgálatokhoz képest leginkább előnyként kiemelendő, hogy a komplex rendszer az oxidatív hatásokkal szemben rendkívül stabilis, a foszfin oxidációja nyomokban sem játszódik le.
6. Az eddigi közlemények által nem említett melléreakciót fedeztünk fel a [BMIM][PF₆] esetén, mely — a korábban rendkívüli stabilitásúként leírt — [PF₆]⁻ komplex anion 'PF₂' származékokká történő bomlásával magyarázható. A bomlás már víznyomok jelenlétében is lejátszódik, ón(II)-klorid fokozza ezt a nem kívánt melléreakciót.
7. Az irodalmi analógiák alapján előállított BMIM-ionfolyadékok mellett szintetizáltam és oldószerként alkalmaztam az új tetraklorogallát származékot, a [Bu₄N][GaCl₄]-et. A leglényegesebb különbség a BMIM típusú oldószerekhez képest, hogy az ón(II)-klorid Pt-Cl kötésbe történő beékelődése egyáltalán nem játszódik le.
8. A Pt-bdpp-ón(II)-klorid rendszerekkel kísérleteket végeztem sztirol hidroformilezésére. A szerves oldószerekben végzett reakciókhoz képest szembeűnő az aktivitás csökkenése, valamint a regioszelektivitás gyengébb hőmérsékletfüggése.
9. A különböző ionfolyadékokban végzett hidroetoxi-karbonilezési reakciók vizsgálataiból megállapíthatjuk, hogy imidazólium-ion alapú ionfolyadékokban sztirolból közepes regioszelektivitással keletkezik 2-fenilpropionsav-etilészter és 3-fenilpropionsav-etilészter.
10. A [BMIM][BF₄] és [BMIM][PF₆] ionfolyadékokban különböző alkoholokkal végzett hidroalkoxi-karbonilezési kísérletek során erőteljes oligomerizációs és polimerizációs folyamatokat tapasztaltunk.
11. A hidroalkoxi-karbonilezési reakciók során az ionfolyadék erőteljesen befolyásolja a regioszelektivitást. Míg [BMIM][BF₄] ionfolyadékban főként elágazó, addig [BMIM][PF₆] ionfolyadékban lineáris észter képződése figyelhető meg.
12. Az ionfolyadék mellett az alkohol és az előkatalizátorhoz adott kelát-foszfin is erősen befolyásolja a keletkező észterek regioszelektivitását. Kelátképző difoszfinok hatására főként lineáris észter képződik.

Az értekezés alapjául szolgáló tudományos közlemények

1. **G. Rangits**, G. Petőcz, Z. Berente, L. Kollár:
NMR investigation of platinum-diphosphine complexes in [BMIM][PF₆] ionic liquid
Inorg. Chim. Acta 353 (2003) 301-305. IF.: 1,578
2. **G. Rangits**, Z. Berente, T. Kégl, L. Kollár
The formation of Pt(diphosphine-I)(η¹-diphosphine-II)Cl]⁺ cationic species in [BMIM][PF₆] ionic liquid: an NMR study
J. Coord. Chem. 58 (10) (2005) 869-874. IF.: 1,003
3. **G. Rangits**, L. Kollár:
Palladium catalysed hydroalkoxycarbonylation of styrene in [BMIM][BF₄] and [BMIM][PF₆] ionic liquids
J. Mol. Catal. A. Chem. 242 (1-2) (2005) 156-160. IF.: 2,348
4. **G. Rangits**, L. Kollár:
Palladium catalysed hydroethoxycarbonylation in imidazolium- based ionic liquids
J. Mol. Catal. A. Chem. 246 (2006) 59-64. IF.: 2,348

Egyéb tudományos közlemények

1. A. Kuik, R. Skoda-Földes, A. C. Béneyei, **G. Rangits**, L. Kollár:
Formation of intramolecular hydrogen bonds in heterodisubstituted ferrocene diamides with a primary and secondary amido group
J. Organomet. Chem. 691 (2006) 3037-3042 IF.: 2,025
2. P. Ács, E. Müller, **G. Rangits**, T. Lóránd, L. Kollár:
Palladium-catalysed carbonylation of 4-substituted 2-iodo-aniline derivatives: carbonylative cyclization and aminocarbonylation
Tetrahedron 62 (2006) 12051-12056 IF.: 2,817
3. G. Petőcz, G. Rangits, M. Shaw, H. de Bod, D. B. G. Williams, L. Kollár:
Platinum complexes of malonate-derived monodentate phosphines and their application in the hydroformylation of styrene.
J. Organomet. Chem. 000 (2008) 000 (accepted) IF.: 2,232

Az értekezés alapjául szolgáló előadások, poszterek

1. **Rangits G.:** Platinakomplexek vizsgálata ionfolyadékokban
XXVI. Országos Tudományos Diákköri Konferencia
Eötvös Loránd Tudományegyetem, Természettudományi Kar
Budapest, 2003. április 14-16.

2. **Rangits G.:** Platinakomplexek vizsgálata ionfolyadékokban
Magyar Tudomány Napja
Pécsi Tudományegyetem, Természettudományi Kar
Pécs, 2003. november 3.
3. G. Petőcz, **G. Rangits**, T. Kégl, L. Kollár:
Hydroformylation of styrene in ionic liquids in the presence of platinum complexes
13th International Symposium on Homogeneous Catalysis
Tarragona (Spanyolország), 2002. szeptember 3-7. (P-216)
4. **G. Rangits**, G. Petőcz, Z. Berente, L. Kollár:
The NMR investigation of Pt-diphosphine-tin(II)chloride systems in [BMIM][PF₆] ionic liquid
7th Int. Symp. on Instrumental Analysis
Pécs, 2003. szeptember 21-24. (P-56)
5. L. Kollár, **G. Rangits**, Gy. Petőcz, Z. Berente:
NMR investigation of platinum complexes in ionic liquids
XXXVIth Int. Conf. Coord. Chem.
Merida (Mexikó), 2004. július 18-23. (P-5. 104)
6. **G. Rangits**, L. Kollár:
The NMR investigation of Pt-diphosphine complexes in novel ionic liquids
8th Int. Symp. on Instrumental Analysis
Graz, 2005. szeptember 25-28. (P-69)

Egyéb előadások

1. **Rangits G.**, Jánosi L., Petőcz Gy., Kollár L.:
Platina-komplexek koordinációs kémiai vizsgálata szerves oldószerekben és ionfolyadékokban
Szervetlen és Fémorganikus Kémiai Munkabizottság Mikroszimpoziuma
Pécs, 2003. április 10-11.

Irodalomjegyzék

- [1] R. Chen, X. Liu, Z. Jin, *J. Organomet. Chem.* **571** (1998) 201.
- [2] I. Ojima, *Catalytic Asymmetric Synthesis*, Second Edition, Chapter 7, John Wiley & Sons: An Interscience Publication, New York, 2000.
- [3] L. Markó, *Magyar Kémikusok Lapja* **54** (1999) 541.
- [4] I. T. Horváth, F. Joó (Eds), *Aqueous Organometallic Chemistry and Catalysis*, Kluwer, Dordrecht, 1995.
- [5] W. A. Hermann, C. W. Kohlpaintner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **32** (1993) 1524.
- [6] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **39** (2000) 3772.
- [7] J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, C. L. Hussey, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 1263.
- [8] I. T. Horvath, J. Rabai, *Science* **266** (1994) 72.
- [9] I. T. Horváth, *Acc. Chem. Res.* **31** (1998) 641.
- [10] Z. Finta, Z. Baán, I. Hermeecz, in *A kémia újabb eredményei: Ionos folyadékok alkalmazása szerves kémiai reakciókban*, Akadémiai Kiadó, Budapest, 2007.
- [11] O. Roelen, *Ger. Pat.* **849** (1938) 548.
- [12] T. Horiuchi, T. Ohta, T. Nozaki, T. Takaya, *Chem. Commun.* (1996) 155.
- [13] V. K. Srivastava, R. S. Shukla, H. C. Bajaj, R. V. Jasra, *Applied Catal. A: General* **282** (2005) 31.
- [14] C. Botteghi, M. Marchetti, S. Paganelli, S. Scognamillo, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **179** (2002) 79.
- [15] X. Liu, H. Li, Y. Wang, Z. Jin, *J. Organomet. Chem.* **654** (2002) 83.
- [16] M. P. Doyle, M. S. Shanklin, M. V. Zlokazov, *Synlett* (1994) 615.
- [17] I. D. Kostas, K. A. Vallianatou, P. Kyritsis, et al. *Inorg. Chim. Acta* **357** (2004) 3084.
- [18] M. Seepersaud, M. Kettunen, Adnan S. Abu-Surrah, T. Repo, W. Voelter and Y. Al-Abed, *Tetrahedron Lett.* **43** (2002) 1793.
- [19] L. Kollár, T. Kégl, J. Bakos, *J. Organomet. Chem.* **453** (1993) 155.
- [20] G. Consiglio, S. C. A. Nefkens, A. Borer, *Organometallics* **10** (1991) 2046.
- [21] G. Consiglio, S. C. A. Nefkens, *Tetrahedron: Asymmetry* **1** (1990) 417.
- [22] C. Y. Hsu, Ph.D. Dissertation, 1974. Zürich.
- [23] G. Consiglio, W. Arber, P. Pino, *Chim. Ind. (Milan)* **60** (1978) 396.
- [24] G. Consiglio, P. Pino, *Isr. J. Chem.* **15** (1977) 221.
- [25] G. Consiglio, P. Pino, *Helv. Chim. Acta* **59** (1976) 646.
- [26] Y. Kawabata, T. M. Suzuki, I. Ogata, *Chem. Lett.* (1978) 361.

- [27] P. Pino, *Swiss. Pat.* **614** (1979) 186.
- [28] G. Consiglio, F. Morandini, M. Scalone, P. Pino, *J. Organomet. Chem.* **279** (1985) 193.
- [29] G. Consiglio, P. Pino, L. I. Flowers, C. U. Pittmann, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1983) 612.
- [30] G. Consiglio, S. C. A. Nefkens, *Tetrahedron: Asymmetry* **1** (1990) 417.
- [31] G. Consiglio, S. C. A. Nefkens, A. Borer, *Organometallics* **10** (1991) 2046.
- [32] L. Kollár, P. Sándor, *J. Organomet. Chem.* **445** (1993) 257.
- [33] L. Kollár, T. Kégl, J. Bakos, *J. Organomet. Chem.* **453** (1993) 155.
- [34] R. Noyori, M. Ohta, Y. Hsiao, M. Kitamura, T. Ohta, H. Takaya, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 7117.
- [35] T. Ohta, H. Takaya, M. Kitamura, K. Nagai, R. Noyori, *J. Org. Chem.* **52** (1987) 3176.
- [36] T. Nishi, M. Kitamura, T. Ohkuma, R. Noyori, *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 6327.
- [37] R. Noyori, T. Ikeda, T. Ohkuma, M. Widhalm, M. Kitamura, H. Takaya, S. Aktugawa, N. Sayo, T. Saito, T. Taketomi, H. Kumobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1987) 9134.
- [38] A. Schoenberg, I. Bartoletti, R. F. Heck, *J. Org. Chem.* **39** (1974) 3318.
- [39] A. Cowell, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 4193.
- [40] M. A. McGuire, E. Sorenson, F. W. Owings, T. M. Resnick, M. Fox, N. H. Baine,
- [41] J. Cheng, Z. Moore, E. D. Stevens, M. L. Trudell, *Org. Chem.* **67** (2002) 5433.
- [42] G. Bódi, L. Kollár, *Chirality* **7** (1995) 121.
- [43] S. Cacchi, E. Morera, G. Ortar, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 1109.
- [44] P. Ács, B. Jakab, A. Takács, et al. *Steroids* **72** (8) (2007) 627.
- [45] P. Ács, E. Müller, G. Czira, et al. *Steroids* **71** (10) (2006) 875.
- [46] A. Petz, Z. Pintér, L. Kollár, *J. Biochem. Biophys. Meth.* **61** (1-2) (2004) 241.
- [47] P. Ács, E. Müller, G. Rangits, T. Loránd, L. Kollár, *Tetrahedron* **62** (2006) 12051.
- [48] H. M. Colquhoun, D. J. Thompson, M. V. Twigg, *Carbonylation. Direct Synthesis of Carbonyl Compounds*, Plenum Press, New York and London 1991.
- [49] S. Cacchi, P. G. Ciattini, E. Morera, G. Ortar, *Tetrahedron Lett.* **33** (1986) 3931.
- [50] J. Ye, R. K. Bhatt, J. R. Falck, *Tetrahedron Lett.* **34** (1993) 8007.
- [51] J. G. Huddleston, H. D. Willauer, R. P. Swatlowksi, A. E. Visser, R. D. Rogers, *Chem. Commun.* (1998) 1765.
- [52] A. R. Martin, Y. Yang, *Acta Chem. Scand.* **47** (1993) 221.
- [53] A. Suzuki, *Pure Appl. Chem.* **66** (1994) 213.
- [54] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **95** (1995) 2457.

- [55] J. Barluenga, P. Moriel, F. Aznar, C. Valdes, *Adv. Synth. Catal.* **348** (2006) 347.
- [56] A. Petz, G. Péczely, Z. Pintér, L. Kollár, *J. Mol. Cat. A: Chem.* **255** (2006) 97.
- [57] K. Sonogashira, *J. Organomet. Chem.* **653** (2002) 46.
- [58] A. Corma, H. García and A. Leyva, *Tetrahedron* **61** (2005) 9848.
- [59] D. A. Holt, M. A. Levy, D. L. Ladd, H. Oh, J. M. Erb, J. I. Heaslip, M. Brandt, B.W. Metcalf, *J. Med. Chem.* **33** (1990) 937.
- [60] N. Kakusawa, J. Kurita, *Chem. Pharm. Bull.* **54** (2006) 699.
- [61] N. E. Schore, in *Comprehensive Organometallic Chemistry II* (Eds.): E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson, Pergamon Press, Oxford **12** (1995) 703.
- [62] R. Skodáné Földes, L. Kollár, *Magyar Kémiai Folyóirat* **109-110** (2004) 21.
- [63] J. G. Donkervoot, A. R. Gordon, C. Johnstone, W. J. Kerr, U. Lange, *Tetrahedron* **52** (1996) 7391.
- [64] E. Carcellar, M. L. Garcia, A. Moyano, M. A. Pericas, F. Serratosa, *Tetrahedron* **42** (1986) 1831.
- [65] A. S. Gybin, W. A. Smit, R. Caple, A. L. Veretenov, A. S. Shashkov, L. G. Vorontsova, M. G. Kurella, V. S. Chertkov, A. A. Carapetyan, A. Y. Kosnikov, M. S. Alexanyan, S. V. Lindeman, V. N. Panov, A. V. Maleev, Y. T. Struchkov, S. Sharpe, *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 5555.
- [66] M. Thommen, A. L. Veretenov, R. Guidetti-Gret, R. Keese, *Helv. Chim. Acta* **79** (1996) 461.
- [67] B. Cornils, W. A. Herrmann, in: B. Cornils, W. A. Herrmann (Eds.), *Aqueous Phase Organometallic Catalysis—Concept and Applications*, Wiley/VCH, Weinheim, 1998.
- [68] F. Joó, M. T. Beck, *React. Kinet. Catal. Lett.* **2** (1975) 357.
- [69] E. Kuntz, *Chemtech* **17** (1987) 570.
- [70] H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, *J. Mol. Cat. A: Chem.* **182-183** (2002) 419.
- [71] P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Chem. Rev.* **99** (1999) 475.
- [72] M. Vogt, Dissertation, Technische Hochschule, Aachen, 1991. Quoted in J. A. Gladysz, *Science*. **266** (1994) 55.
- [73] B. Richter, A. L. Spek, G. van Koten, B. Deelman, *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000) 3945.
- [74] W. Chen, L. Xu, J. Xiao, *Chem. Commun.* (2000) 839.
- [75] S. Schneider, W. Bannwarth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **39** (2000) 4142.
- [76] P. G. Boswell, P. Bühlmann, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 8958.
- [77] L. P. Bartehl-Rosa, J. A. Gladysz, *Coord. Chem. Rev.* **190** (1999) 587.

- [78] J. J. Maul, P. J. Ostrowski, G. A. Ublacker, B. Linclau, D. P. Curran, *Topics Curr. Chem.* **206** (1999) 79.
- [79] D. P. Curran, *Angew. Chem. Int. Ed.* **37** (1998) 1174.
- [80] R. J. LeSuer, W. E. Geiger, *J. Electroanal. Chem.* **594** (2006) 20.
- [81] P. Walden, *Bull. Acad. Imper. Sci. (St Petersburg)* (1914) 1800.
- [82] S. Sudgen, H. Wilkins, *J. Chem. Soc.* (1929) 1291.
- [83] T. Welton, *Chem. Rev.* **99** (1999) 2071.
- [84] R. T. Carlin, J. S. Wilkes, in *Advances of in Nonaqueous Chemistry*, G. Mamantov, A. Popov (Eds.), VCH Publishing, New York, 1994.
- [85] K. R. Seddon, *Kinet. Catal.* **37** (1996) 693.
- [86] H. Olivier-Bourbigou, in *Aqueous Phase Organometallic Catalysis: Concepts and Applications*, B. Cornils, W.A. Herrmann (Eds.), Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
- [87] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **39** (2000) 3772.
- [88] P. A. Z. Suarez, J. E. L. Dullius, S. Einloft, R. F. de Souza, J. Dupont, *Polyhedron*, **15** (1996) 1217.
- [89] Y. Chauvin, L. Mussmann, H. Olivier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **34** (1995) 2698.
- [90] P. A. Z. Suarez, J. E. L. Dullius, S. Einloft, R. F. de Souza, J. Dupont, *Inorg. Chim. Acta* **255** (1997) 207.
- [91] P. J. Dyson, D. J. Ellis, D. G. Parker, T. Welton, *Chem. Commun.* (1999) 25.
- [92] L. A. Müller, J. Dupont, R. F. de Souza, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **19** (1998) 409.
- [93] X. Wu, Y. A. Letuchy, D. P. Eyman, *J. Catal.* **161** (1996) 164.
- [94] J. F. Knifton, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 3959.
- [95] Y. Chauvin, S. Einloft, H. Olivier, *Ind. Eng. Chem. Res.* **34** (1995) 1149.
- [96] Y. Chauvin, H. Olivier, C. N. Wyrvalski, L. C. Simon, R. F. de Souza, *J. Catal.* **165** (1997) 275.
- [97] S. Einloft, F. K. Dietrich, R. F. de Souza, J. Dupont, *Polyhedron* **15** (1996) 3257.
- [98] J. E. L. Dullius, P. A. Z. Suarez, S. Einloft, R. F. de Souza, J. Dupont, J. Fischer, A. De Cian, *Organometallics* **17** (1988) 815.
- [99] S. M. P. Silva, P. A. Z. Suarez, R. F. de Souza, J. Dupont, *Polymer Bull.* **40** (1998) 401.
- [100] R. T. Carlin, R. A. Osteryoung, J. S. Wilkes, J. Rovang, *Inorg. Chem.* **29** (1990) 3003.
- [101] R. T. Carlin, J. S. Wilkes, *J. Mol. Catal.* **63** (1990) 125.
- [102] E. C. Song, E. J. Roh, *Chem. Commun.* (2000) 837.

- [103] V. Rao, R. Datta, *J. Catal.* **114** (1988) 377.
- [104] C. E. Song, C. R. Oh, E. J. Roh, D. J. Choo, *Chem. Commun.* (2000) 1743.
- [105] G. S. Owens, M. M. Abu-Omar, *Chem. Commun.* (2000) 1165.
- [106] (a) J. Ross, W. Chen, L. Xu, J. Xiao, *Organometallics* **20** (2001) 138.;
(b) J. F. Knifton, U.S. Patent 4265828 (1981). *J. Org. Chem.* **59** (1994) 6683.
- [107] W. Chen, L. Xu, C. Chatterton, J. Xiao, *Chem. Commun.* (1999) 1247.
- [108] L. Xu, W. Chen, J. Xiao, *Organometallics* **19** (2000) 1123.
- [109] V. Calo, A. Nacci, L. Lopez, N. Mannarini, *Tetrahedron Lett.* **41** (2000) 8973.
- [110] W. A. Herrmann, V. P. W. Bohm, *J. Organomet. Chem.* **572** (1999) 141.
- [111] D. E. Kauffmann, M. Nouroozian, H. Henze, *Synlett* (1996) 1091.
- [112] A. J. Carmichael, M. J. Earle, J. D. Holbrey, P. B. McCormac, K. R. Seddon, *Org. Lett.* **1** (1999) 997.
- [113] E. Mizushima, T. Hayashi, M. Tanaka, *Green Chem.* **3** (2001) 76.
- [114] C. J. Mathews, P. J. Smith, T. Welton, *Chem. Commun.* (2000) 1249.
- [115] G. W. Parshall, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 8716.
- [116] J. F. Knifton, *J. Mol. Catal.* **43** (1987) 65.
- [117] N. Karodia, S. Guise, C. Newlands, J. A. Andersen, *Chem. Commun.* (1998) 2341.
- [118] Y. Chauvin, H. Olivier, L. Mussmann, *FR 95/14,147*, 1995 [*Chem. Abstr.* **127** (1997) P341298k].
- [119] C. C. Brasse, U. Englert, A. Salzer, H. Waffenschmidt, P. Wasserscheid, *Organometallics* **19** (2000) 3818.
- [120] Y. Chauvin, H. Olivier-Bourbigou, *Chemtech* **25** (1995) 26.
- [121] Y. Chauvin, L. Mussmann, H. Olivier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **34** (1995) 2698.
- [122] F. Favre, H. Olivier-Bourbigou, D. Commereuc, L. Saussine, *Chem. Commun.* (2001) 1360.
- [123] W. Keim, D. Vogt, H. Waffenschmidt, P. Wasserscheid, *J. Catal.* **186** (1999) 481.
- [124] P. Wasserscheid, H. Waffenschmidt, P. Machnitzki, K. W. Kottsieper, O. Stelzer, *Chem. Commun.* (2001) 451.
- [125] P. Wasserscheid, H. Waffenschmidt, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **164** (2000) 61.
- [126] P. Wasserscheid, H. Waffenschmidt, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **164** (2000) 61.
- [127] D. Zim, R.F. de Souza, J. Dupont, A. L. Monteiro, *Tetrahedron Lett.* **39** (1998) 7071.
- [128] M. A. Klingshirn, S. J. P'Pool, K. H. Shaughnessy, R. D. Rogers, Abstracts of papers, in: *Proceedings of the 227th ACS National Meeting*, Anaheim, CA, United States, 28 March–1 April, 2004.

- [129] J. Ding, D. W. Armstrong, *Chirality* **17** (2005) 281.
- [130] C. Baudequin, J. Baudoux, J. Levillain, D. Cahard, A. Gaumont, H. Y. Chen, Z. M. A. Yudeh, C. B. Ching, *Tetrahedron Lett.* **44** (2003) 981.
- [131] C. Baudequin, D. Brégon, J. Levillain, F. Guillen, J. Plaquevent, A. C. Gaumont, *Tetrahedron: Asymmetry* **16** (2005) 3921.
- [132] H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, *J. Mol. Cat. A Chem.* **182–183** (2002) 419.
- [133] H. Matsumoto, H. Kageyama, Y. Miyzaki, *Chem. Commun.* (2002) 1726.
- [134] B. K. M. Chan, N. H. Chang, R. M. Grimmett, *Aust. J. Chem.* **30** (1977) 2005.
- [135] F. H. Hurley, T. P. Weir, *J. Electrochem. Soc.* **98** (1951) 203.
- [136] J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1992) 965.
- [137] J. Fuller, R. T. Carlin, H. C. De Long, D. J. Haworth, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1994) 299.
- [138] N. Jain, A. Kumar, S. Chauhan and S. M. S. Chauhan, *Tetrahedron* **61** (2005) 1015.
- [139] J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, C. L. Hussey, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 1263.
- [140] R. S. Varma, V. V. Namboodiri, *Chem. Commun.* (2001) 643.
- [141] H. Itoh, K. Naka, Y. Chujo, *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 3026.
- [142] S. Kunsági-Máté, B. Lemli, G. Nagy, L. Kollár, *J. Phys. Chem. B* **108 (26)** (2004) 9246.
- [143] I. Tóth, T. Kégl, C. J. Elsevier, L. Kollár, *Inorg. Chem.* **33** (1994) 5708.
- [144] L. Kollár, G. Szalontai, *J. Organomet. Chem.* **421** (1991) 341.
- [145] E. Guillet, D. Imbert, R. Scopelliti, J. C. G. Bunzli, *Chem. Mater.* **16** (2004) 4063.
- [146] F. R. Hartley, *Organomet. Chem. Rev. A.* **6** (1970) 119.

Mellékletek

1. Melléklet Komplexek ^{31}P NMR adatai [BMIM][PF₆] ionfolyadékban

	$\delta(\text{P})$	$^1\text{J}(\text{Pt},\text{P})$
PtP₂	[ppm]	[Hz]
[PtCl ₂ (PPh ₃) ₂]	14,6	3724
[PtCl ₂ (DPPE)]	43,9	~ 3630
[PtCl ₂ (DPPP)]	(-3,6)	~ 3430
[PtCl ₂ (DPPB)]	12,3	~ 3590
[PtCl ₂ (BDPP)]	8,5	~ 3430

	$\delta(\text{P}^{\text{A}})$	$\delta(\text{P}^{\text{B}})$	$\delta(\text{P}^{\text{C}})$	$^1\text{J}(\text{Pt},\text{P}^{\text{A}})$	$^2\text{J}(\text{P}^{\text{A}},\text{P}^{\text{B}})$	$^2\text{J}(\text{P}^{\text{A}},\text{P}^{\text{C}})$	$^2\text{J}(\text{P}^{\text{B}},\text{P}^{\text{C}})$
PtP₃	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[Hz]	[Hz]	[Hz]	[Hz]
[PtCl(PPh ₃)(DPPE)] ⁺	46,9	56	24,8	3546		17,9	389
[PtCl(PPh ₃)(DPPP)] ⁺	(-1,5)	24,4	1,9			30,5	393
[PtCl(PPh ₃)(DPPB)] ⁺	16,1	25,5	18,9		16,4	23,8	412
[PtCl(PPh ₃)(BDPP)] ⁺	15,8	27,2	18,4	3500	15	28	390
[PtCl(DPPP) η DPPP] ⁺	(-4)	16	0,6	(-10,2)	14,9	30,2	389
[PtCl(DPPE) η DPPB] ⁺	45	54,7	18	11,6	17,1	15,6	384
[PtCl(BDPP) η DPPB] ⁺	12,5	19	17,6	11,6	18,2	25,3	384

	$\delta(\text{P}^{\text{A}})$	$\delta(\text{P}^{\text{B}})$		$^1\text{J}(\text{Pt},\text{P}^{\text{A}})$	$^2\text{J}(\text{P}^{\text{A}},\text{P}^{\text{A}})$	$^2\text{J}(\text{P}^{\text{B}},\text{P}^{\text{B}})$	$^2\text{J}(\text{P}^{\text{A}},\text{P}^{\text{B}})$
PtP₄	[ppm]	[ppm]		[Hz]	[Hz]	[Hz]	[Hz]
[Pt(DPPP) ₂] ²⁺	(-6,2)			~ 2170			
[Pt(BDPP) ₂] ²⁺	9,0			~ 2233			
[Pt(DPPP)(DPPB)] ²⁺	18	0,5			15,6	29	388

	$\delta(\text{P}^{\text{A}})$	$\delta(\text{P}^{\text{B}})$	$\delta(\text{P}^{\text{C}})$	$^1\text{J}(\text{Pt},\text{P}^{\text{A}})$	$^1\text{J}(\text{Pt},\text{P}^{\text{B}})$	$^1\text{J}(\text{Pt},\text{P}^{\text{C}})$	$^2\text{J}(\text{P}^{\text{A}},\text{P}^{\text{B}})$	$^2\text{J}(\text{P}^{\text{A}},\text{P}^{\text{C}})$	$^2\text{J}(\text{P}^{\text{B}},\text{P}^{\text{C}})$
Pt₂P₆	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[Hz]	[Hz]	[Hz]	[Hz]	[Hz]	[Hz]
[PtCl(DPPB) η DPPE η PtCl(DPPB)] ²⁺	15,9	19,5	17	3520			17,6	24,4	394
[PtCl(DPPE) η DPPB η PtCl(DPPE)] ²⁺	45	54,6	18,7	3540	2390	2390	17,1	15,6	384
[PtCl(BDPP) η DPPB η PtCl(BDPP)] ²⁺	13,1	20,2	18,2	3480	2330	2270	17,1	25,3	384

	$\delta(\text{P})$	$\delta(\text{P})$
Ligandumok	[ppm]	[ppm]
		+ SnCl ₂
DPPE	(-12,4)	11,8
DPPP	(-16,1)	9,1
DPPB	(-15,4)	11,1
	(-15,6)	
PPh ₃		6,2
		7
		6,8
		7,4

2. **Melléklet** Komplexek ^{31}P NMR adatai [BMIM][BF₄] ionfolyadékban

	$\delta(\text{P})$	$^1\text{J}(\text{Pt},\text{P})$
PtP₂	[ppm]	[Hz]
[PtCl ₂ (DPPE)]	43,5	3630

	$\delta(\text{P}^{\text{A}})$	$\delta(\text{P}^{\text{B}})$	$\delta(\text{P}^{\text{C}})$	$\delta(\text{P}^{\text{D}})$	$^1\text{J}(\text{Pt},\text{P}^{\text{A}})$	$^2\text{J}(\text{P}^{\text{A}},\text{P}^{\text{B}})$	$^2\text{J}(\text{P}^{\text{A}},\text{P}^{\text{C}})$	$^2\text{J}(\text{P}^{\text{B}},\text{P}^{\text{C}})$
PtP₃	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[Hz]	[Hz]	[Hz]	[Hz]
[PtCl(PPh ₃)(DPPE)] ⁺	47	55,8	24,5		~3546	16		388
[PtCl(DPPE) η DPPB] ⁺	45,1	54,3	18,5	(-16)	~3531		16	381

	$\delta(\text{P}^{\text{A}})$	$\delta(\text{P}^{\text{B}})$	$^1\text{J}(\text{Pt},\text{P}^{\text{A}})$	$^1\text{J}(\text{Pt},\text{P}^{\text{B}})$	cisz $^2\text{J}(\text{P}^{\text{A}},\text{P}^{\text{B}})$	transz $^2\text{J}(\text{P}^{\text{A}},\text{P}^{\text{B}})$
PtP₄	[ppm]	[ppm]	[Hz]	[Hz]	[Hz]	[Hz]
[Pt(DPPE)(DPPB)] ²⁺	50,6	8,5	~2280	~2340	~49	280

	$\delta(\text{P}^{\text{A}})$	$\delta(\text{P}^{\text{B}})$	$\delta(\text{P}^{\text{C}})$	$^1\text{J}(\text{Pt},\text{P}^{\text{A}})$	$^1\text{J}(\text{Pt},\text{P}^{\text{B}})$	$^1\text{J}(\text{Pt},\text{P}^{\text{C}})$	$^2\text{J}(\text{P}^{\text{A}},\text{P}^{\text{B}})$	$^2\text{J}(\text{P}^{\text{A}},\text{P}^{\text{C}})$	$^2\text{J}(\text{P}^{\text{B}},\text{P}^{\text{C}})$
Pt₂P₆	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[Hz]	[Hz]	[Hz]	[Hz]	[Hz]	[Hz]
[PtCl(DPPE) η DPPB η PtCl(DPPE)] ²⁺	45,1	54,3	18,1	~3531	2376	~2400		15,6	381

	$\delta(\text{P})$	$\delta(\text{P})$
Ligandumok	[ppm]	[ppm]
		+ SnCl ₂
DPPB	(-16,8)	
PPh ₃	(-4,3)	

3. **Melléklet** 2004-ben Merck által forgalmazott ionfolyadékok

2004 Merck KGaA 09.09.2004

Phone +49 (0) 61 51 72-4974 ionicliquids@merck.de

or +49 (0) 61 51 72 5974 www.ionicliquids-merck.de

Fax +49 (0) 61 51 72-91 8699 - 1 –

Monosubstituted Imidazolium Derivatives

	Cas No.
1-Methylimidazolium tosylate	63458-90-2
1-Methylimidazolium tetrafluoroborate	151200-14-5
1-Methylimidazolium hexafluorophosphate	57367-08-5
1-Methylimidazolium trifluoromethanesulfonate	99257-94-0
1-Butylimidazolium tosylate	-
1-Butylimidazolium tetrafluoroborate	451524-43-9
1-Butylimidazolium hexafluorophosphate	-
1-Butylimidazolium trifluoromethanesulfonate	-

Disubstituted Imidazolium Derivatives

1,3-Dimethylimidazolium methylsulfate	97345-90-9
1,3-Dimethylimidazolium trifluoromethanesulfonate	121091-30-3
1,3-Dimethylimidazolium bis-(pentafluoroethyl)phosphinate	-
1-Ethyl-3-methylimidazolium thiocyanate	-
1-Ethyl-3-methylimidazolium chloride	65039-09-0
1-Ethyl-3-methylimidazolium bromide	65039-08-9
1-Ethyl-3-methylimidazolium methylsulfate	-
1-Ethyl-3-methylimidazolium octylsulfate	-
1-Ethyl-3-methylimidazolium hexylsulfate	-
1-Ethyl-3-methylimidazolium butylsulfate	-
1-Ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate	-
1-Ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate	143314-16-3
1-Ethyl-3-methylimidazolium tosylate	-
1-Ethyl-3-methylimidazolium dicyanamide	-
1-Ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate	145022-44-2
1-Ethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate	155371-19-0
1-Ethyl-3-methylimidazolium hexafluoroantimonate	-
1-Ethyl-3-methylimidazolium bis[oxalato(2-)]-borate	376650-06-5
1-Ethyl-3-methylimidazolium bis[1,2-benzenediolato(2-)-O,O']-borate	376650-04-3
1-Ethyl-3-methylimidazolium bis-(trifluoromethyl)imide	-
1-Ethyl-3-methylimidazolium cobalt-tetracarbonyl	-
1-Ethyl-3-methylimidazolium trifluoroacetate	-
1-Propyl-3-methylimidazolium chloride	-
1-Butyl-3-methylimidazolium octylsulfate	-
1-Butyl-3-methylimidazolium chloride	79917-90-1
1-Butyl-3-methylimidazolium bromide	85100-77-2
1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate	174501-65-6
1-Butyl-3-methylimidazolium tosylate	-
1-Butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate	174899-66-2
1-Butyl-3-methylimidazolium methylsulfate	401788-98-5
1-Butyl-3-methylimidazolium dicyanamide	448245-52-1

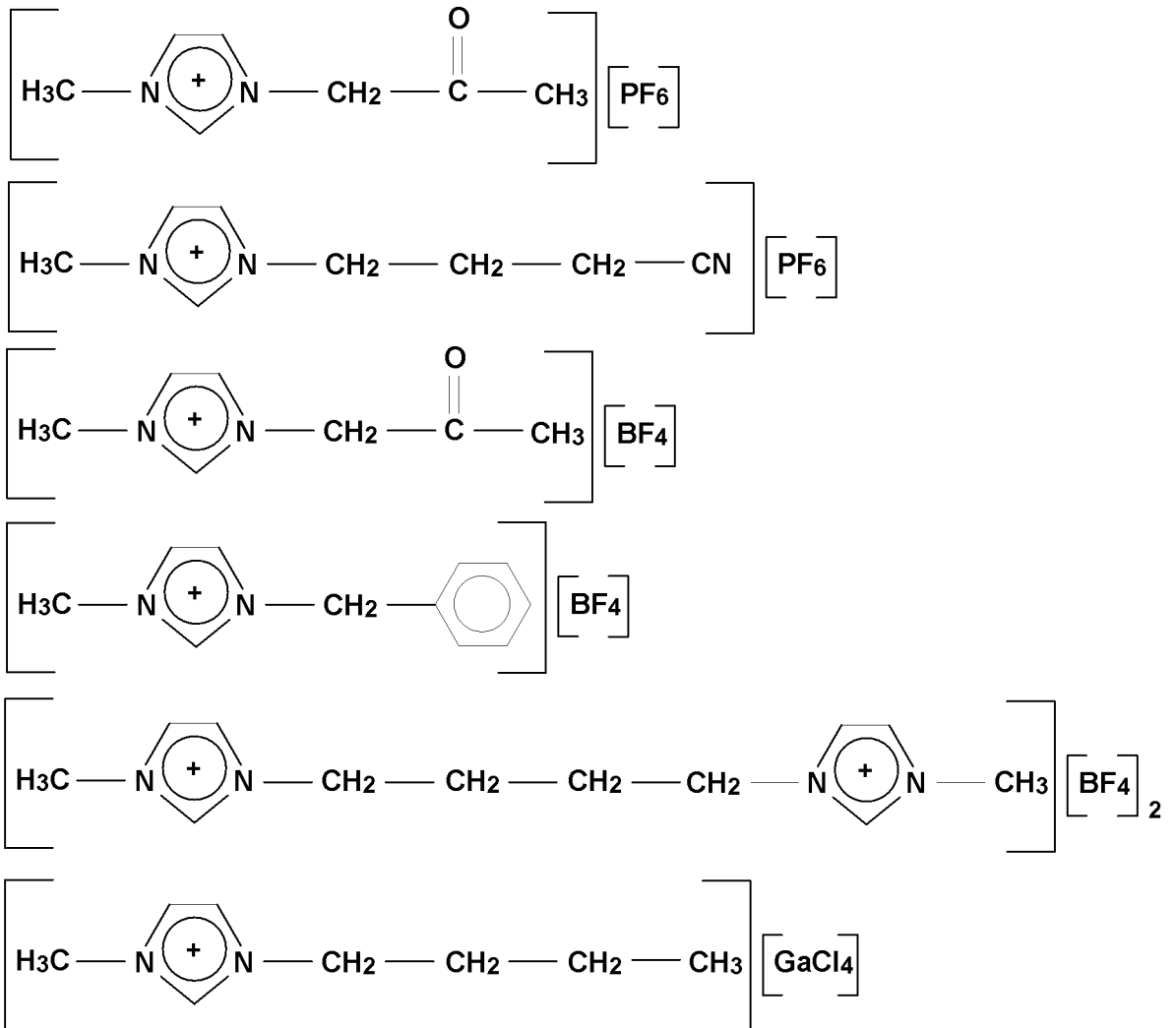
1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate	174501-64-5
1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluoroantimonate	-
1-Butyl-3-methylimidazolium bis-(trifluoromethyl)imide	-
1-Butyl-3-methylimidazolium cobalt-tetracarbonyl	-
1-Butyl-3-methylimidazolium trifluoroacetate	174899-94-6
1-Butyl-3-ethylimidazolium trifluoromethanesulfonate	145022-48-6
1-Pentyl-3-methylimidazolium chloride	-
1-Pentyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate	460345-15-7
1-Pentyl-3-methylimidazolium tris-(pentafluoroethyl)trifluorophosphate	-
1-Pentyl-3-methylimidazolium tris-(nonafluorobutyl)trifluorophosphate	-
1-Pentyl-3-methylimidazolium bis-(trifluoromethylsulfonyl)imide	-
1-Nonyl-3-methylimidazolium chloride	-
1-Hexyl-3-methylimidazolium chloride	171058-17-6
1-Hexyl-3-methylimidazolium bromide	85100-78-3
1-Hexyl-3-methylimidazolium methylsulfate	-
1-Hexyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate	244193-50-8
1-Hexyl-3-methylimidazolium dicyanamide	-
1-Hexyl-3-methylimidazolium tris-(heptafluoropropyl)trifluorophosphate	-
1-Hexyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate	304680-35-1
1-Hexyl-3-methylimidazolium hexafluoroantimonate	-
1-Hexyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate	460345-16-8
1-Hexyl-3-methylimidazolium tetracyanoborate	-
1-Hexyl-3-methylimidazolium bis-(trifluoromethylsulfonyl)imide	-
1-Hexyl-3-methylimidazolium bis-(trifluoromethylsulfonyl)methane	-
1-Hexyl-3-methylimidazolium tris-(pentafluoroethyl)trifluorophosphate	-
1-Heptyl-3-methylimidazolium chloride	-
3-Methyl-1-octylimidazolium bromide	-
3-Methyl-1-octylimidazolium chloride	64697-40-1
3-Methyl-1-octylimidazolium octylsulfate	-
3-Methyl-1-octylimidazolium methylsulfate	-
3-Methyl-1-octylimidazolium tetrafluoroborate	244193-52-0
3-Methyl-1-octylimidazolium hexafluorophosphate	304680-36-2
3-Methyl-1-octylimidazolium hexafluoroantimonate	-
3-Methyl-1-octylimidazolium trifluoromethanesulfonate	-
3-Methyl-1-octylimidazolium bis-(trifluoromethylsulfonyl)imide	-
3-Methyl-1-octylimidazolium bis-(trifluoromethylsulfonyl)methane	-
1-Decyl-3-methylimidazolium chloride	171058-18-7
1-Decyl-3-methylimidazolium bromide	188589-32-4
1-Decyl-3-methylimidazolium tris-(pentafluoroethyl)trifluorophosphate	-
1-Decyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate	-
1-Decyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate	-
1-Dodecyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate	-
1-Dodecyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate	-
1-Dodecyl-3-methylimidazolium tris-(pentafluoroethyl)trifluorophosphate	-
1-Dodecyl-3-methylimidazolium chloride	114569-84-5
3-Methyl-1-tetradecylimidazolium chloride	171058-21-2
3-Methyl-1-tetradecylimidazolium tris-(pentafluoroethyl)trifluorophosphate	-
3-Methyl-1-tetradecylimidazolium hexafluorophosphate	-
3-Methyl-1-tetradecylimidazolium tetrafluoroborate	244193-61-1
1-Hexadecyl-3-methylimidazolium chloride	61546-01-8

1-Octadecyl-3-methylimidazolium chloride	171058-19-8
1-Octadecyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate	-
1-Octadecyl-3-methylimidazolium bis-(trifluoromethylsulfonyl)imide	-
1-Octadecyl-3-methylimidazolium tris-(pentafluoroethyl)trifluorophosphate-	-
1-Benzyl-3-methylimidazolium chloride	-
1-Benzyl-3-methylimidazolium bromide	-
1-Benzyl-3-methylimidazolium methylsulfate	-
1-Benzyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate	-
1-Benzyl-3-methylimidazolium hexafluoroantimonate	-
1-Benzyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate	-
1-Benzyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate	-
1-Phenylpropyl-3-methylimidazolium chloride	-
1-Phenylpropyl-3-methylimidazolium bromide	-
1-Phenylpropyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate	-
1-Phenylpropyl-3-methylimidazolium hexafluoroantimonate	-
1-Phenylpropyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate	-
1-Phenylpropyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate	-

Trisubstituted Imidazolium Derivatives

1-Ethyl-2,3-dimethylimidazolium chloride	-
1-Ethyl-2,3-dimethylimidazolium bromide	98892-76-3
1-Ethyl-2,3-dimethylimidazolium methylsulfate	-
1-Ethyl-2,3-dimethylimidazolium tosylate	-
1-Ethyl-2,3-dimethylimidazolium hexafluorophosphate	-
1-Ethyl-2,3-dimethylimidazolium hexafluoroantimonate	-
1-Ethyl-2,3-dimethylimidazolium tetrafluoroborate	-
1-Ethyl-2,3-dimethylimidazolium trifluoromethanesulfonate	-
1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium octylsulfate	-
1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium chloride	98892-75-2
1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium bromide	-
1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium methylsulfate	-
1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium tosylate	-
1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium tetrafluoroborate	402846-78-0
1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium hexafluorophosphate	227617-70-1
1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium hexafluoroantimonate	-
1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium trifluoromethanesulfonate	-
1-Propyl-2,3-dimethylimidazolium chloride	98892-74-1
1-Hexyl-2,3-dimethylimidazolium tetrafluoroborate	384347-21-1
1-Hexyl-2,3-dimethylimidazolium trifluoromethanesulfonate	-
1-Hexyl-2,3-dimethylimidazolium chloride	455270-59-4
1-Hexyl-2,3-dimethylimidazolium bromide	411222-01-0
1-Hexyl-2,3-dimethylimidazolium tris-(pentafluoroethyl)trifluorophosphate -	-
1-Hexadecyl-2,3-dimethylimidazolium chloride	-
1-Hexadecyl-2,3-dimethylimidazolium iodide	-
1-Hexadecyl-2,3-dimethylimidazolium tetrafluoroborate	-

4. **Melléklet** Az előállított és hidroalkoxi-karbonilezési reakciókban felhasznált ionfolyadékok



5. Melléklet Hidroformilezési reakciók

Hőmérséklet = 100 °C

Idő = 24 óra

oldószer	katalizátor	p(CO)	p(H ₂)	konverzió	termék (aldehid)		etil-benzol	sztirol dimer	egyéb	rg
					elágazó	lineáris				
		bar	bar	%	%	%	%	%	%	
[BMIM][PF ₆]	PtCl ₂ (P ₂) + 2 SnCl ₂ (KLPE-182) (cisz, transz)	40	40	100	0	0		100		210
[BMIM][BF ₄]		40	40	41	0	0			2 észter + 39	212
toluol		40	40	1	0,5	0,5	0			211
		55	55	100	85	15	0		120 óra	215
		60	60	20	16	1	3	0		269
		60	30	49	33	14	2	0		270
		60	30	46	31	13	2	0		276
		60	10	0	0	0	0			289
		30	60	4	1,5	0,5	2	0		271
		30	60	4,5	3	0,5	1	0		277
40	20	21	12	8	1	0		281		
20	40	3	0,5	0	2,5	0		282		
[BMIM][BF ₄]	PtCl ₂ (P ₂) + 5 SnCl ₂ (KLPE-182)	40	40	100	0	0			100	219
toluol	PtCl ₂ (P ₂) + 2 SnCl ₂ (KLPE-179/B)	60	60	23	23	0			(cisz)	238
toluol	PtCl ₂ (P ₂) + 2 SnCl ₂ (KLPE-181)	60	60	23	21	2			(cisz, transz)	239
[TMG][acetoxi-propionát]	PtCl ₂ DPPE + PPh ₃	40	40	28	0	0			28	208
[TMG][acetoxi-propionát]	PtCl ₂ DPPE + PPh ₃ + dppf	40	40	34	0	0			34	209
[TMG][acetoxi-propionát]	PtCl ₂ DPPE + 2 SnCl ₂	45	45	79	0	0			79 40 óra	221
[TMG][acetoxi-propionát]	PtCl ₂ DPPE + 2 SnCl ₂ + PPh ₃	45	45	53	0	0			53 40 óra	222
[TMG][acetoxi-propionát]	PtCl ₂ DPPE + 2 SnCl ₂ + PPh ₃	60	60	62	0	0			62	223

Hőmérséklet = 100 °C

Idő = 24 óra

oldószer	katalizátor	p(CO)	p(H ₂)	konverzió	termék (aldehid)		sztirol dimer	egyéb	rg
					elágazó	lineáris			
		bar	bar	%	%	%	%	%	
[TMG][acetoxi-propionát]	RhCl ₂ (cp)(P) (cp-11)	40	40	45	0	0		45	213
[TMG][acetoxi-propionát]	RhCl ₂ (cp)(P) (cp-14)	40	40	95	0	0		95	214
[BMIM][PF ₆]	[Rh(nbd)Cl] ₂ + 4 PPh ₃	40	40	100	0	0	100		229
[dodMIM][PF ₆]		40	40	100	0	0	40	60	231
[acetonilMIM][PF ₆]		40	40	100	76	24			232
[BuCNMIM][PF ₆]		40	40	100	0	0		100	233
[BMIM][BF ₄]	[Rh(nbd)Cl] ₂ + 4 PPh ₃	40	40	100	87	13			230
[acetonilMIM][BF ₄]		40	40	100	0	0	~25	~75	234
		40	40	100	0	0		100	234d10
[TMG][BF ₄]		40	40	100	~90	~10			237
[BzMIM][BF ₄]		40	40	100	<1	0		99	240
[BzMIM][BF ₄]		40	40	100	0	0		100	240d10
[acetonilMIM][PF ₆]	[Rh(nbd)Cl] ₂ + dppp	40	40	100	100	0			254
[BMIM][BF ₄]		40	40	100	~98	~2			255
[TMG][BF ₄]		40	40	100	~98	~2			256
[acetonilMIM][PF ₆]	[Rh(nbd)Cl] ₂ + bdpp	40	40	100	0	0	Királis kolon	100	257
[BMIM][BF ₄]		40	40	100	29	0		71	258
[TMG][BF ₄]		40	40	100	0	0		100	259

+ SZP 137 (foszfinit komplex) 20%-os konverzió

Köszönetnyilvánítás

Mindenekelőtt témavezetőmnek, Kollár László professzor úrnak mondok köszönetet mindazért a tudásért, segítségért, melyet különösen az NMR spektrumok elemzése terén tőle kaptam, valamint azért a törődésért, figyelmességért melyben munkám során részesített.

Továbbá köszönöm Berente Zoltánnak és Jánosi Lászlónak az NMR vizsgálatokban, azok kiértékelésében nyújtott segítségét, Csóka Baláznak a dolgozat szerkesztéséhez adott tanácsait és segítségét.

Köszönöm a Szervetlen Kémia Tanszék és a Fizikai Kémia Tanszék minden munkatársának segítségét.