

A vizes közegű és kétfázisú fémorganikus katalízis kutatása a Debreceni Egyetem Fizikai Kémiai Tanszékén

JOÓ Ferenc^{a,b,*}

^aDebreceni Egyetem, Fizikai Kémiai Tanszék, Egyetem tér 1, 4010 Debrecen

^bMTA-DE Homogén Katalízis Kutatócsoport, Egyetem tér 1, 4010 Debrecen

1. Bevezetés

A Kossuth Lajos Tudományegyetem (ma Debreceni Egyetem) Fizikai Kémiai Tanszékén Beck Mihály kezdeményezésére 1968-ban indultak meg a homogén katalízis kutatások. Számos érdekes katalitikus reakció mechanizmusát feltárták (pl. kölcsönös katalízis a Cr(III)-EDTA-H₂O₂ rendszerben,¹ a bromát-jodid-aszkorbinsav óra-reakció katalízise Mo(VI), ill. V(V) ionokkal).² Megvalósították aminok diazotálását lúgos közegben [Fe(CN)₅(H₂O)]³⁻ katalizátorral.³ Elméleti megfontolásokat közöltek a katalitikus ciklusszámról,⁴ és összefoglalták a katalízis, autokatalízis, inhibíció, autoinhibíció témakörét.⁵ Utóbbi jelenségek vezetnek a tanszéken széles körben tanulmányozott nemlineáris kémiai dinamikai jelenségek kialakulásához, melyekről e folyóirat szám egy másik írása szól.

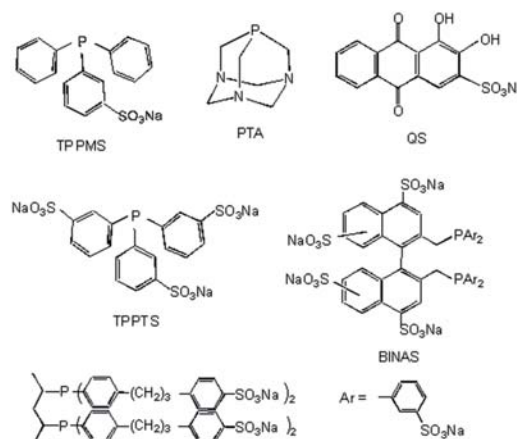
A homogén katalízis jelentősége számottevően megnövekedett az utóbbi időben. Az ipar és a kémiai kutatás egyre gyakrabban használ oldható katalizátorokat, különösen akkor, ha nagyfokú szelektivitást kell elérni. Ezzel párhuzamosan számos próbálkozás történt és történik azzal a céllal, hogy a fémkomplex katalizátort a reakció végén teljes mértékben visszanyerjék, és újabb folyamatban felhasználják. A legsikeresebbnek az a megközelítés bizonyult, amikor két egymással nem elegyedő oldószert alkalmaznak, melyek közül az egyik kizárólag a katalizátort, a másik pedig csak az átalakítandó szubsztrátumot (és a reakció termékeit) oldja. Intenzív keverés hatására a kívánt reakció vagy a folyadékfázisok határán vagy a katalizátort tartalmazó fázisban megy végbe. A reakció lejárásáig követően a két fázis ülepítéssel elválasztható, s optimális esetben az egyik a terméket, a másik pedig a katalizátort tartalmazza. A termékek kinyerésének és a katalizátor visszanyerésének ilyen kíméletes és egyszerű módja nagy jelentőséggel bír hatékony technológiák kidolgozásában.⁶

Az átalakítandó szubsztrátumok általában szerves vegyületek, és többségük csak szerves oldószerekben oldódik. Kézenfekvő ezért, hogy a másik fázis a katalizátor vizes oldata legyen. A közfelfogás szerint a fémorganikus kémia és a vizes közeg egymást kizáró fogalmak. Azonban már a fémorganikus kémia kialakulásának hajnalán is voltak olyan komplexek, melyek vizes oldatban is stabilnak mutatkoztak, mint pl. a Zeise-só, [PtCl₃(C₂H₄)]⁻ (1827). Azóta pedig számos, vízzel szemben hasonlóan stabilis fémorganikus vegyületet állítottak elő, köztük fémhidrideket is (pl. [CoH(CO)₄]), melyek pedig protonolízis útján általában könnyen bomlanak. A vizes közegű fémorganikus katalízisben ma alkalmazott katalizátorok

száma igen nagy, a ligandumok között a tercier foszfánok mellett sok N-, O- és C-donor ligandumot is találunk.

2. Vízoldható foszfánok

Az első vízoldható tercier foszfánt Ahrland, Chatt és munkatársai állították elő a trifenilfoszfán szulfonálásával, a P(III) donor atomot tartalmazó ligandumok komplexképző sajátosságainak vizsgálata céljával.⁷ Később hasonló céllal végzett részletes tanulmányokat J. Bjerrum is.⁸ Az általuk használt ligandum a *meta*-helyzetben monoszubsztituált trifenilfoszfán volt, mely tppms, ill. TPPMS (*m*tppms ill. *m*TPPMS) rövidítéssel ismert.



1. Ábra. Vízoldható ligandumok vizes közegű fémorganikus katalízishez.⁹

Az 1. ábra néhány más, a katalízisben szerepet nyert vízoldható ligandumot is mutat. Egyes ligandumok poláris vagy ionos szubsztituens bevétele nélkül is oldhatóak vízben, mint ahogy az 1,3,5-triaza-7-foszfadamantán (PTA) is. A vízoldható foszfánok oldhatósága tág határok között változhat (*m*tppms Na-só 12 gL⁻¹, *m*tppts Na-só 1100-1400 gL⁻¹, PhP(C₆H₃-2,3-di-COOK)₂ 1300 gL⁻¹, valamennyi szobahőmérsékleten), némelyikük, pl. a P[CH₂(CH₂CH₂O)₃CH₃]₃ szabadon elegyedek vízzel⁹.

A vízoldható foszfánkomplexek katalitikus sajátosságainak vizsgálata Tanszékünkön kezdődött 1969-ben. Viszonylag rövid idő alatt kiderült, hogy a *m*tppms ligandum vízben stabilis komplexeket képez Ru(II) és Rh(I) központi fémionokkal, s e komplexek alkalmasak a molekuláris hidrogén aktiválására^{10,11}.

*Tel.: 36 52 512 900; fax: 36 52 512 915; e-mail: joo.ferenc@science.unideb.hu

Amikor egy aromás tercier foszfán (pl. a trifenilfoszfán) szulfonálással vízdoldhatóvá teszünk, azt feltételezzük, hogy egy már jól ismert fémkomplex analógia, pl. a $[\text{RhCl}(\text{mtpms})_3]$ vizes közegben éppoly aktív hidrogénező katalizátor lesz, mint a megfelelő $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ komplex. Nem hagyhatjuk azonban figyelmen kívül, hogy mind a ligandum, mind az oldószer más a két összehasonlított rendszerben. A foszfán ligandumok komplexképző tulajdonságait lényegesen befolyásolja térkitöltésük, amit az ún. Tolman-féle kúpszöggel szokás jellemezni. Röntgendiffrakciós vizsgálataink rámutattak arra, hogy a meta-helyzetben történő egyszeres vagy háromszoros szulfonálás igen jelentősen, de lényegében azonos mértékben növeli a kúpszöveget a PPh_3 -hoz viszonyítva (PPh_3 141,5°, mtpms 177,6°, mtppts 170,0°). Ugyanakkor a *para*- mtpms (137,7°) és a *para*- mtppts (139,2°) kúpszöge alig különbözik a trifenilfoszfánétól.¹²

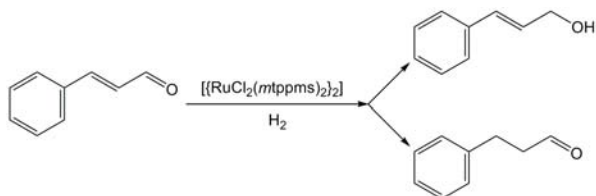
A szulfonált foszfánok általában nehezen kristályosíthatók. Felismertük, hogy guanidínium sóik rendszerint szép kristályok formájában nyerhetők, melyek alkalmasak az egykristály-röntgendiffrakciós szerkezetmeghatározásra.¹²

3. Vízdoldható foszfánkomplexek a katalízisben¹³⁻¹⁵

A mtpms és PTA ligandumok felhasználásával egy sor ruténium(II) és ródium(I) komplexet állítottunk elő ($[\{\text{RuCl}_2(\text{mtpms})_2\}_2]$, $[\text{RuCl}_2(\text{PTA})_4]$, $[\text{RuHCl}(\text{mtpms})_3]$, $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtpms})_3]$, $[\text{RhH}(\text{PTA})_4]$, $[\text{RhCl}(\text{mtpms})_3]$, $[\text{RhH}_2\text{Cl}(\text{mtpms})_3]$, stb.). Ezeket a vegyületeket elsősorban vízdoldható szubsztrátumok hidrogénezésében vizsgáltuk, és megállapítottuk, hogy - egyebek mellett - kiválóan alkalmasak telítetlen karbonsavak (maleinsav, fumársav, krotonsav, stb.) hidrogénezésére enyhe körülmények között. Ezekből a vizsgálatokból érdekes kinetikai következtetések adódtak a vizes közeg befolyására nézve.¹⁶⁻¹⁹

3.1. Telítetlen aldehidek redukciója

A telítetlen aldehidek szelektív hidrogénezésével nyerhető telítetlen alkoholok az illatszeripar és a finomkémiai ipar értékes anyagai. Előállításuk egyik legegyszerűbb példája a fahéjaldehid redukciója (2. ábra). A szelektív hidrogénezésre kevés katalizátor alkalmas, legtöbb esetben a C=C kötés könnyebben reagál és telített aldehidek képződnek.



2. Ábra. Fahéjaldehid hidrogénezése.

Az irodalomból ismert volt, hogy az aromás aldehidek, mint pl. a 4-metilbenzaldehid egyszerűen redukálhatók a megfelelő benzil-alkohollá kétfázisú, fázisátviteli rendszerben, redukálószerként Na-formiát vizes oldatát, katalizátorként pedig a szerves fázisban (klórbenzol) oldott $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ komplexet használva. Saját vizsgálataink azt mutatták,²⁰⁻²⁵ hogy ugyanezre az eredményre jutunk a vízdoldható $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtpms})_2\}_2]$ alkalmazásával, és ekkor

több kedvező hatás is érvényesül. Így pl. nincs szükség a fázisátviteli katalizátorra, ami jellegénél fogva mindkét fázisban oldódik, ezért a terméket is szennyezi. Továbbá a katalizátor ilyenkor a vizes fázisban található, így a fázisok elválasztásával recirkuláltatható, és szintén nem szennyezi a terméket. Legérdekesebb megfigyelésünk azonban az volt, hogy a telítetlen aldehidek szelektíven telítetlen alkohollá redukálódtak (1. táblázat). Ez azért is külön figyelmet érdemel, mert ugyanezzel a katalizátorral korábban sikeresen hidrogénezünk telítetlen karbonsavakat.

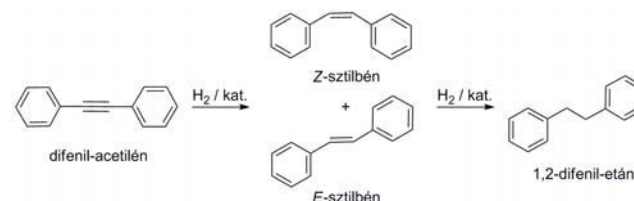
1. Táblázat. Aldehidek katalitikus hidrogénátviteli redukciója Na-formiát vizes oldatában.

| Szubsztrátum | Alkohol (%) ^{a)} | |
|----------------------------|--|--|
| | $[\text{Ru}-\text{mtpms}]$ ^{b)} | $[\text{Ru}-\text{PTA}]$ ^{c)} |
| benzaldehid | 99.7 | 64.0 |
| 4-metilbenzaldehid | 99.5 | 23.6 |
| 4-metoxibenzaldehid | 98.8 | 26.7 |
| 4-brómbenzaldehid | 99.8 | 16.3 |
| 2-naftaldehid | 100 | n.a. ^{d)} |
| szalicilaldehid | 0 | 0 |
| butanal | n.a. ^{d)} | 72.8 |
| pentanal | n.a. ^{d)} | 46.1 |
| hexanal | n.a. ^{d)} | 23.0 |
| but-2-énal ^{e)} | 78 ^{d)} | 87.6 |
| citrál ^{e)} | 98 | n.a. ^{d)} |
| citronellál ^{e)} | 93 | n.a. ^{d)} |
| fahéjaldehid ^{e)} | 98 | 21.2 |

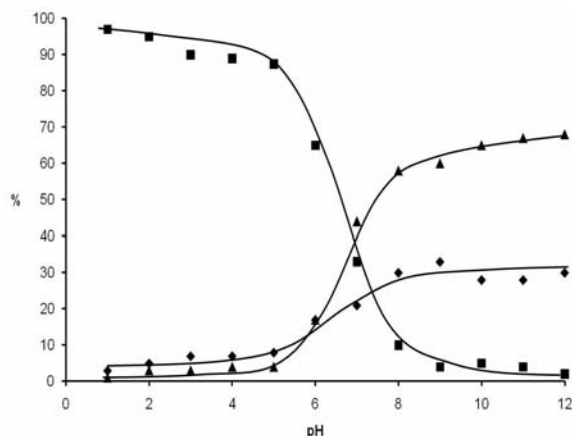
^{a)} gázkromatográfiásan meghatározva ^{b)} 0.005 mmol $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtpms})_2\}_2]$, 0.1 mmol mtpms , 1 mmol aldehid, 3 ml 5 M HCOONa vizes oldat, 80 °C, reakcióidő 1.5-7 h ^{c)} 0.0625 mmol $[\text{RuCl}_2(\text{PTA})_4]$, 1.35-6.93 mmol aldehid 5 ml klórbenzolban, 5 ml 5 M HCOONa vizes oldat, 80 °C, reakcióidő 3 h ^{d)} nincs adat ^{e)} kizárólag telítetlen alkohol képződött ^{d)} 30 °C, izolált anyag hozama ^{e)} geraniál és nerál 2:1 arányú elegye, izomerizáció nem történt.

3.2. Alkinek kétfázisú hidrogénezése

Különböző alkineket hidrogénezünk vizes-szerves kétfázisú rendszerben $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtpms})_2\}_2]$ komplexszel ligandum (mtpms) felesleg alkalmazásával.²⁶ Azt tapasztaltuk, hogy fenil-acetilén esetében kizárólag sztirol képződött, azaz a reakció 100 %-os szelektivitással játszódott le. Difenil-acetilén hidrogénezésekor (3. ábra) a vizes fázis pH-ja jelentősen befolyásolta a szelektivitást (4. ábra). Savas közegben gyakorlatilag csak sztilbén képződtek, közülük a Z-sztilbénre nézve a szelektivitás elérte a 90 %-ot. Ezzel szemben, ha a vizes fázis kémhatása semleges vagy lúgos volt, akkor az E-sztilbén mellett a Z-izomer alig volt megfigyelhető. Ilyenkor azonban igen jelentős mértékben lejtáztódott a difeniletánna történő teljes hidrogénezés is.



3. Ábra. Difenil-acetilén hidrogénezése.



4. Ábra. Difenil-acetilén kétfázisú hidrogénezésének termékeloszlása a vizes közeg pH-ja függvényében. Z-stilben - ■; E-stilben - ▲; 1,2-difenil-etán - ◆.

Ez a reakció azt is jól példázza, hogy a vizes-szerves kétfázisú fémorganikus katalízisben a vizes közeg pH-jának döntő hatása lehet a lejátszódó reakciók sebességére és a szelektivitására.

3.3. Szén-dioxid és hidrogénkarbonátok homogénkatalitikus hidrogénezése²⁷

Az általunk vizsgált vízoldható ruténium és ródium foszfánkomplexek a szén-dioxid, ill. a hidrogén-karbonát hidrogénezésében is aktívnak bizonyultak. A szén-dioxid redukciója és C1 építőelemként történő felhasználása a földi élet alapvető folyamata. Ami azonban a fotoszintézis során óriási léptékben végbemegy, azt szintetikus úton még nem sikerült elérni, és viszonylag kevés azoknak a közleményeknek a száma, melyek vizes közegű folyamatokról számolnak be. Közelebbről tanulmányoztuk a szén-dioxid és a hidrogénkarbonát hidrogénezését; néhány eredményünket a 2. táblázat tünteti fel. A vizsgált folyamatok:



2. Táblázat. Szén-dioxid és hidrogénkarbonát katalitikus hidrogénezése vizes oldatban.

| Katalizátor | Közeg | P(CO ₂)/ P(H ₂) (bar) | T (°C) | TOF (h ⁻¹) ^{a)} |
|--|--------------------------|---|-----------|---|
| {RuCl ₂ (mtppps) ₂ } ^{b)} | H ₂ O | 20/60 | 24 | 1,49 |
| [RuCl ₂ (PTA) ₄] | H ₂ O | 20/60 | 24 | 0,24 |
| {RuCl ₂ (mtppps) ₂ } ^{b)} | 1M NaHCO ₃ | ---/60 | 54 | 47 |
| {RuCl ₂ (mtppps) ₂ } ^{b)} | 0,3 M NaHCO ₃ | 35/60 | 80 | 9600 |
| [RuCl ₂ (PTA) ₄] | 1 M NaHCO ₃ | ---/60 | 50 | 30 |
| [RuCl ₂ (PTA) ₄] | 0,3 M NaHCO ₃ | 35/60 | 50 | 70 |

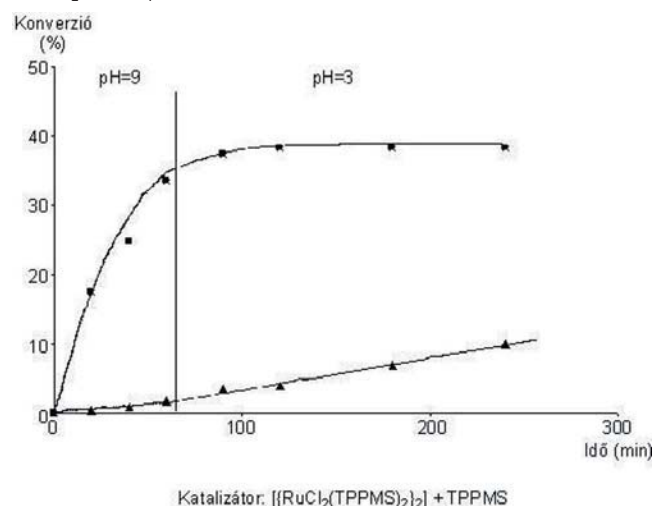
^{a)} óránkénti katalitikus ciklusszám ^{b)} mtppps feleslegben, [mtppps]/[Ru]=5

Az adatokból látható, hogy a CO₂ vizes oldatában a reakció igen lassú, ezzel szemben NaHCO₃ oldatokban lényegesen

gyorsabb. Mindez arra utal, hogy a katalitikus hidrogénezés tényleges szubsztrátuma a hidrogénkarbonát ion.^{28,29} Érdekes módon, jelentősen tovább növelhető a reakció sebessége, ha a NaHCO₃ oldatok hidrogénezését CO₂ jelenlétében végezzük: a táblázatban feltüntetett 9600 h⁻¹ időegységre jutó katalitikus ciklusszám a tisztán vizes közegben végzett reakciók körében az eddig meghatározott legnagyobb katalitikus aktivitás.³⁰

3.4. A vizes közeg pH-jának hatása fém-hidrid komplexek képződésére

Az imént említett látszólagos ellentmondás egyik oka az lehetett, hogy míg a telítetlen karbonsavak hidrogénezését savas oldatokban végeztük (pH<3), addig az aldehidek redukációjához használt vizes Na-formiát oldatok pH-ja, a koncentrációtól és a reakció előrehaladásától függően, 8 körüli volt. Ezért közelebbről is megvizsgáltuk a pH hatását a [{RuCl₂(mtppps)₂}₂] komplex és hidrogén reakciójára, a képződő hidridoruténium részecskék stabilitására. Egyrészt a pH-t állandó értéken tartva követtük a hidrogénezés hatására bekövetkező protonfelszabadulást (pH-sztatikus hidrogénezés), másrészt ¹H és ³¹P NMR spektroszkópiával azonosítottuk az adott pH-n kialakuló egyensúlyokban jelenlevő részecskéket. A teljes pH-tartományt megvizsgálva megállapítottuk, hogy atmoszférikus hidrogén nyomáson, mtppps feleslegben, savas közegben a domináns hidrid-részecske a [RuHCl(mtppps)₃] (kevés [{RuHCl(mtppps)₂}₂] egyidejű jelenlétével), míg hidrogén nyomás alatt *transz*-[RuH₂(mtppps)₄] klasszikus dihidrid képződik. Lúgos oldatokban 1 bar H₂ alatt a *cisz*-[RuH₂(H₂O)(mtppps)₃], magasabb H₂ nyomáson pedig egy nem-klasszikus, η²-H₂-t tartalmazó komplex, a [RuH₂(H₂)(mtppps)₃] alakul ki. Hasonlóképpen befolyásolja a pH a Ru-PTA-hidridek képződését is. Utóbbi esetben savas közegben a [RuHX(PTA)₄] (X=Cl⁻, H₂O) és a [RuH(PTA)₃]⁺ monohidrido-részecske, míg lúgos oldatokban az [RuH₂(PTA)₄] dihidrido-komplex van jelen.²⁹



5. Ábra. A fahéjaldehid-hidrogénezés szelektivitásának változása a pH-val (■ fahéjalcohol, ▲ dihidrofahéjaldehid).

Mindez alkalmat ad a szelektivitás tetszés szerinti befolyásolására a közeg pH-jának megválasztásával. Egy ilyen kísérlet eredményét mutatja az 5. ábra. Ekkor a fahéjaldehid hidrogénezését enyhén lúgos oldatban kezdtük (pH=9), és gyors fahéjalcohol képződést észleltünk

csékély mértékű C=C hidrogénezés mellett. A vizes fázist megsavanyítva (pH=3) a C=O hidrogénezés megállt, viszont jól mérhető sebességgel megkezdődött a dihidrofahéjaldehid képződése.³¹⁻³³

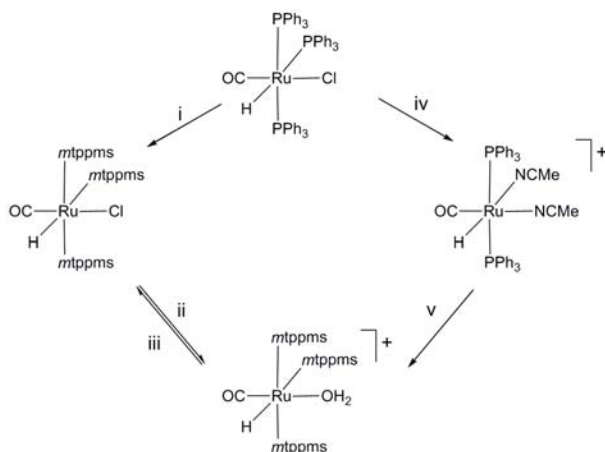
Hasonló erőteljes pH-hatást figyeltünk meg a $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{mtppps})_3]$ hidrogénezésében is.³⁴

3.5. A vizes közeg hatása a $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtppps})_3]$ disszociációs egyensúlyaira

Az irodalomból ismert, hogy a $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ jó katalizátora aldehidek és ketonok hidrogénezésének. A katalízis előfeltétele egy PPh_3 ligandum disszociációja, aminek révén szabad koordinációs hely válik elérhetővé a szubsztátum koordinálódása számára. Vizes-szerves kétfázisú katalitikus hidrogénezés céljával jó hozamú szintézisutat dolgoztunk ki³⁵ e komplex vízoldható analógja, $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtppps})_3]$ előállítására egyszerű ligandumcserével (6. ábra, i).

A komplex vizes oldatának ^1H - és ^{31}P -NMR spektrumai egyértelműen azt mutatták, hogy ilyen közegben nem a foszfán, hanem a klorid ligandum disszociációja játszódik le, kationos $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{H}_2\text{O})(\text{mtppps})_3]^+$ képződésével.

Vizes oldatban a disszociáció már szobahőmérsékleten is csaknem teljes. Különböző klorid-koncentrációknál felvett ^{31}P NMR spektrumok alapján meghatároztuk K_d értékét, ami $9,8 \cdot 10^{-2}$ -nak adódott. Független úton is előállítottuk a $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{H}_2\text{O})(\text{mtppps})_3]^+$ kationos komplexet (6. ábra, iv és v), ami klorid hozzáadására a várákosnak megfelelően a semleges $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtppps})_3]$ komplexszé alakul (6. ábra, iii).



6. Ábra. $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtppps})_3]$ és $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{H}_2\text{O})(\text{mtppps})_3]^+$ szintézise. i) mtppps , $\text{CHCl}_3:\text{THF}=1:1$; ii) H_2O ; iii) NaCl ; iv) MeCN , reflux; v) mtppps , $\text{CHCl}_3:\text{THF}=1:1$, H_2O .

Mindezek a megfigyelések egyértelműen felhívják a figyelmet arra, hogy amikor a fémorganikus katalízisben vizet használunk oldószerként, nem egyszerűen az történik, hogy az egyik oldószert egy másikkal helyettesítjük. A halogenid ligandum disszociációjának hajtóereje a képződő ionos termékek nagy hidratációs energiája, ami ezt a folyamatot kedvezményezetté teszi egy foszfán ligandum disszociációjával szemben.

4. Vízoldható N-heterociklusos karbén komplexek a homogén és kétfázisú katalízisben

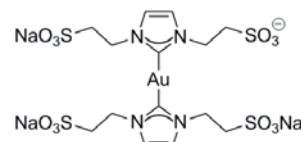
A fémorganikus homogén katalízis legtöbbet vizsgált és alkalmazott katalizátorai túlnyomó többségükben foszfán ligandumot tartalmaznak. Köszönhető ez - más okok mellett - annak, hogy a szubsztituensek változtatásával már a legegyszerűbb $\text{PR}_1\text{R}_2\text{R}_3$ összetétel esetén is rendkívül finoman lehet "hangolni" a katalizátorok tulajdonságait. Ugyanakkor a foszfánok többsége könnyen oxidálódik, ami a katalizátorok stabilitását csökkenti.

Az utóbbi évtizedben az érdeklődés körébe kerültek az N-heterociklusos karbének (NHC) fémkomplexei. Ezek gyakran stabilisabbak, mint a foszfánkomplexek és számos folyamatban (mint pl. a C-C kapcsolási reakciók) nagyobb aktivitást, esetenként jobb szelektivitást mutatnak.³⁶

Ilyen irányú vizsgálataink³⁷ egy részét az 1-butil-3-metilimidazólium sók felhasználásával szintetizált Ru-komplexekkel végeztük. Kimutattuk, hogy vizes oldatban a komplex kloridot veszít és $[\text{RuCl}(\text{H}_2\text{O})(\text{bmim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})]^+$ és $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bmim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})]^{2+}$ jön létre (bmim = 1-butil-3-metilimidazól-2-ilidén). Az akva-komplexek lúgos közegben deprotonálódnak, ami $[\text{RuCl}(\text{OH})(\text{bmim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})]$ és $[\text{Ru}(\text{OH})_2(\text{bmim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})]$ képződéséhez vezet. pH-potenciometriás mérésekkel meghatároztuk az egyes komplexek eloszlását a pH függvényében. A bmim ligandummal számos Ru(II)-, Rh(I)- és Ir(I)-komplexet, továbbá vízoldható foszfánokkal (mtppps , mtppts , PTA) szubsztituált, vegyes karbén-foszfán ligandumú származékot állítottuk elő.

A $[\text{RuCl}_2(\text{bmim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})]$ és pta-származékai hatékony katalizátornak bizonyultak alkének, ketonok és aldehidek hidrogénezésében.³⁷ Ugyancsak jó katalitikus aktivitást mutattak allilakoholok redox izomerizációjában aldehidekké, ill. ketonokká. A pH-metriás mérések eredményeivel összhangban e reakciók sebességét a vizes fázis pH-ja nagyban befolyásolta.³⁸⁻⁴⁰ Hasonló módon számos vízoldható Rh(I)- és Ir(I)-NHC-komplexet is szintetizáltunk, és vizsgáltuk azok aktivitását hidrogénezési, hidrogén átviteli és redox izomerizációs folyamatokban.

Az arany komplexeiről az utóbbi évtizedben kimutatták, hogy - szemben a korábbi vélekedéssel - kiváló katalitikus tulajdonságokat mutatnak.⁴¹ Saját vizsgálataink során eljárást dolgoztunk ki új, vízoldható Au(I)-N-heterociklusos karbén-komplexek szintézisére;^{42,43} közülük mutat be egyet a 7. ábra.



7. Ábra. Egy vízoldható Au(I)-N-heterociklusos karbénkomplex.

Az új Au(I)-NHC komplexek jó katalizátornak bizonyultak alkének Markovnyikov-típusú hidratálásában. Így pl. a *p*-etil-toluol \rightarrow *p*-metil-acetofenon reakcióban a maximális katalitikus frekvencia (TOF) értéke 1990 h^{-1} -nek adódott⁴³.

5. Heterogenizált komplex katalizátorok vizsgálata

Az általunk vizsgált, többnyire ionos katalizátorokat, így pl. a $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ komplexet anioncserélők felületén kötöttük meg⁴⁴. A $[\text{RuCl}_2(\text{bmim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})]$ N-heterociklusos karbénkomplex esetén pedig az ún. heteropolisavas megkötést⁴⁵ alkalmaztuk. Az így nyert katalizátorokat szuszpenzióban, továbbá az H-Cube™ mikrofluidikai rendszerű áramlásos hidrogénező reaktorban vizsgáltuk. Általánosságban elmondható, hogy a rögzített katalizátorok megőrizték aktivitásukat és szelektivitásukat (pl. difenil-acetilén hidrogénezésében), könnyen visszanyerhetők, ill. az áramlásos reaktorban hosszabb időn át stabilan alkalmazhatók voltak.

6. A számítási kémia alkalmazása homogénkatalitikus folyamatok mechanizmusának vizsgálatában

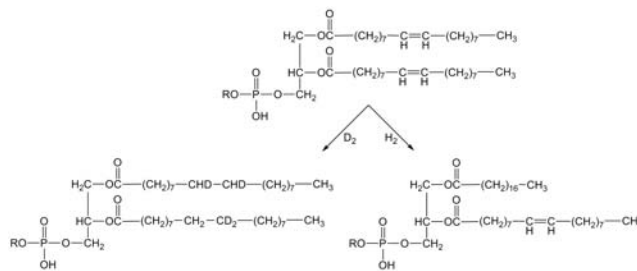
Az elméleti kémiai számítások ma már nélkülözhetetlenek a katalízis kutatásban is. A reakciók mechanizmusának finom részletei sok esetben nem vizsgálhatók kísérletes módszerekkel, a számítási kémia azonban ilyenkor is hasznosan alkalmazható.

E vizsgálataink körében felderítettük annak okát, hogy miért függ nagyon erősen a telítetlen aldehidek (pl. fahéjaldehid) vizes közegben, $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ katalizátorral végzett hidrogénezésének szelektivitása a vizes fázis pH-jától,^{46,47} és hasonló vizsgálatokat végeztünk a fenil-acetilén hidrogénezés szelektivitásának pH-függésére is⁴⁸. Számítási módszerekkel megállapítottuk az alkének D_2O -ban, $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ katalizátorral végzett hidrogénezését kísérő H/D izotópcseré,⁴⁹ továbbá a CO_2 (valójában a HCO_3^-) vizes közegű hidrogénezésének⁵⁰ mechanizmusát. Ezek a számítások több, korábban anomálisnak tartott jelenségre magyarázatot adtak.

7. Biológiai membránok és modelljeik módosítása katalitikus hidrogénezéssel⁵¹

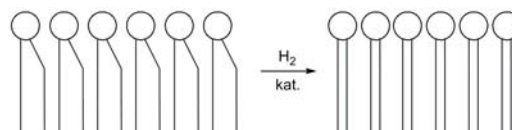
A vizes közegű fémorganikus katalízis egy speciális felhasználási területe a biológiai membránok hidrogénezése. Több más komponens (fehérjék, szénhidrátok stb.) mellett a membránok fő alkotói a poláris lipidek, melyek vizes közegben ún. *kettősréteg*be rendeződnek. A biológiai membránok modellezésére gyakran alkalmazzuk az ún. liposzómákat, amikor is vizes közegben diszpergáljuk a poláris lipideket. A membrán fizikai állapota (merevsége, ill. fluiditása) többek között attól függ, hogy milyen arányban vannak jelen a telített és telítetlen lipidek. A természetes lipidek túlnyomórészt *cisz*-telítetlen zsírsavakat tartalmaznak (rendszerint láncközepi C=C kötéssel), melyek térigénye jóval nagyobb, mint az azonos szénatomszámú telített zsírsavaké. A telítetlen lipidek hidrogénezésekor tehát a membránok rendezettebbé, merevebbé válnak. A kémiai folyamatot egy dioleil foszfolipid példáján a 8. ábra, a membránra gyakorolt hatást - nagyon szematikusan - a 9. ábra tünteti fel.

Ilyen megfontolások alapján kezdtük meg Dr. Vigh Lászlóval és munkatársaival (MTA Szegedi Biológiai Központ Biokémiai Intézet) a homogénkatalitikus



8. Ábra. Egy dioleil foszfolipid hidrogénezésének és deuterálásának általános folyamata.

membránhidrogénezés tanulmányozását. Kezdetben a növényi sejtek fagytűrése és membránjaik lipid-összetétele közötti kapcsolat állt a kutatások középpontjában, később a sejtek stressztűrő képességének és a sejtmembránok fizikai állapotának általános összefüggéseit vizsgáltuk.



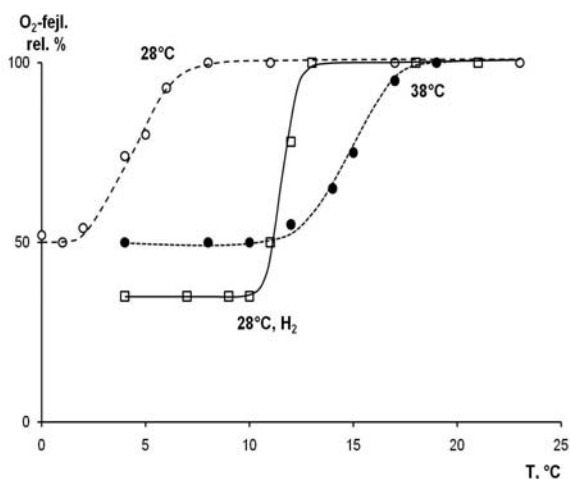
9. Ábra. A membránszerkezet hidrogénezés hatására bekövetkező változásának szematikusan ábrázolása.

A biológiai membránok stabilitása a vizes közeghez kötött, ezért módosításukhoz célszerűen vízben oldható katalizátorokat alkalmazhatunk. A szelektivitás a sejtek esetében nem csupán a kémiai folyamat kemo-, regio- és sztereoselektivitását jelenti, hanem fontos lehet a sejt térben elkülönülő részei közül egyesek szelektív hidrogénezése (pl. plazmamembrán vs. tilakoid membrán) és az ún. topológiai szelektivitás is, amikor is a kettős rétegnek csak egyik oldalát kívánjuk módosítani.

Vizsgálataink során a már tárgyalt vízoldható foszfán-komplexeiket ($[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$, $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$) is alkalmaztuk katalizátorként, ezekkel azonban fiziológiás hőmérsékleteken kellő sebességű hidrogénezést csak 10-12 bar hidrogén nyomás hatására lehet elérni.^{52,53} Legalkalmasabb katalizátornak az alizarinvörös (Na-1,2-dihidroxi-9,10-antrakinon-3-szulfonát, QS) Pd(II)-komplexe, a $[\text{Pd}(\text{QS})_2]$, bizonyult. Ez a komplex akár 2-3 °C hőmérsékleten gyors katalitikus hidrogénezéseket tesz lehetővé.⁵⁴

Az *Anacystis nidulans* kék-zöld alga membránjaiban főleg palmitinsavat (16:0) és palmitoleinsavat (16:1) találunk. A lipidekben a telített és telítetlen zsírsavak aránya (pl. 16:0/16:1) függ az algák tenyésztési hőmérsékletétől. Ez az érték az alacsonyabb hőmérsékleten nevelt algák esetén kisebb, megfelelően annak, hogy a telítetlenebb, így fluidabb membránok a hideg környezetben sem kerülnek gél állapotba ("nem fagnak meg"). A különböző környezeti hőmérsékletekhez (28°C és 38°C) adaptálódott algák hidegtűrése is különböző, amit a 10. ábra szemléltet.

Ha egy fotoszintetizáló algatenyészetet fokozatosan lehűtünk, akkor előbb-utóbb bekövetkezik a fotoszintetikus oxigénfejlesztés aktivitásának gyors csökkenése, ami a sejt elpusztulását jelzi. A 38 °C-on nevelt *Anacystis* sejtek esetén ennek jellemző hőmérsékleti értéke 15 °C volt, míg a 28 °C-on nevelt sejtek 4 °C-on mentek tönkre (nagyjából megfelelően



10. Ábra. Különböző hőmérsékletekhez adaptálódott, valamint hidrogénezett *Anacystis nidulans* sejtek fotoszintetikus aktivitása a hőmérséklet függvényében.

a tenyésztési hőmérsékletek közti 10 °C különbségnek; 10. ábra). Felmerül azonban a kérdés, hogy a hidegtűrésben megnyilvánuló különbség valóban csak a membrán-lipidekben található zsírsavak telítettségének a következménye-e, hiszen 10 °C eltérés a növekedési hőmérsékletben számos más fiziológiai folyamatot is befolyásol. A katalitikus hidrogénezési kísérletek közelebb vittek a jelenség magyarázatához. A 28 °C-on nevelt sejteket 28 °C-on hidrogénezve elértük, hogy membránjaikban a telített és a telítetlen lipidek (zsírsavak) aránya közel olyan legyen, mintha 38 °C-on nőttek volna, azaz *izoterm* körülmények között tudtuk kiváltani azt a változást, ami a korábbi kísérletben a hőmérséklet megnövelésének hatására játszódott le.⁵⁵ A sejtmembránok zsírsav-összetételének megváltozása a hidegtűrésben is megmutatkozott, éspedig a 28 °C-on nevelt és 28 °C-on hidrogénezett sejtek közel úgy viselkedtek, mint amelyek 38 °C-on neveltünk (10. ábra): a fotoszintetikus aktivitás csökkenésének jellemző hőmérsékleti értéke 12 °C volt.

Későbbi munkánk során a sejtet határoló plazmamembrán szelektív hidrogénezésével azt is kimutattuk, hogy a fotoszintetikus aktivitás már a plazmamembrán telítésével is magasabb hőmérsékleteken szűnik meg, holott a fotoszintetizáló apparátus a tilakoidban található, melynek membránjait a hidrogénezés ekkor még nem érintette.⁵⁶

Az előzőekben nagyon leegyszerűsítve bemutatott vizsgálatok arra utaltak, hogy a növényi (alga) sejtek hidegtűrését elsősorban a plazmamembrán fizikai állapota befolyásolja. Más oldalról az is felvetődik, hogy a sejtek a környezet hőmérsékletét plazmamembránjuk révén érzékelik, ez utóbbi mintegy a növényi sejt "hőmérője".^{57,58}

A membránok katalitikus hidrogénezését H₂ helyett D₂-vel végezve a zsírsavlánc ismert helyeire deutériumot vihetünk be (8. ábra).⁵⁹ A deutérium-beépülés gyakran D₂O-ból is megtörténik,⁶⁰ annak ellenére, hogy a reakció H₂-atmoszférában játszódik le - ez a katalitikus hidrogénezés mechanizmusából következik. Hasznos következménye a folyamatnak az, hogy a termotróp fázisátalakulások infravörös spektroszkópiai módszerrel érzékenyebben

követhetők a deutériumot tartalmazó membránok, mint deutériumot nem tartalmazó minták esetében.⁵⁹

8. Összefoglalás

A debreceni kutatások meghatározó szerepet játszottak a vizes közegű fémorganikus katalízis fejlődésében.⁶¹ A munka folytatódik; jelenleg a klórozott szénhidrogének hidrogenolitikus lebontása,⁶² továbbá a reverzibilis hidrogénfejlesztés/tárolás homogénkatalitikus megoldása⁶³ van a vizsgálatok középpontjában.

9. Köszönetnyilvánítás

Az eredményekhez döntő részben azok munkája vezetett, kiknek neve a hivatkozásokban olvasható. Külön köszönet illeti Gombos Réka tanársegédet hatékony közreműködéséért a kézirat összeállításában. A kutatásokhoz felbecsülhetetlen segítséget jelentett az MTA-KLTE (MTA-DE) Homogén Katalízis Kutatócsoport működése. Munkánk túlnyomó részét az OTKA, ill. OTKA-NKTH támogatásával (jelenleg K 68482) végeztük. Jelenlegi kutatásaink az EU támogatásával, az Európai Szociális Alap részfinanszírozásával valósulnak meg a TÁMOP-4.2.1/B-09/1/KONV-2010-0007 és a TÁMOP-4.2.2-08/1-2008-0012 (CHEMIKUT) projektek keretében. Köszönjük a TEVA Gyógyszergyár Zrt. támogatását is.

Hivatkozások

1. Beck, M. T.; Tóth, Z. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, *52*, 598-600.
2. Bazsa, Gy.; Fábrián, I. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 2675-2680.
3. Kathó, Á.; Beck, M. T. *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *154*, 99-102.
4. Beck, M. T.; Ország, I. *ACH Mod. Chem.* **1995**, *132*, 859-865.
5. Bazsa, Gy.; Beck, M. T. *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **1972**, *73*, 425-441.
6. Horváth, I. T.; Joó, F. *Aqueous Organometallic Chemistry and Catalysis*; NATO ASI Series, 3. High Technology, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, **1995**. Vol. 5.
7. Ahrland, S.; Chatt, J.; Davies, N. R.; Williams, A. A. *J. Chem. Soc.* **1958**, 276-288.
8. Bjerrum, J. *Kém. Közl.* **1974**, *41*, 67-80.
9. Joó, F. *Aqueous Organometallic Catalysis (Catalysis by Metal Complexes)*; Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, **2001**.
10. Joó, F.; Beck, M. *Magy. Kém. Foly.* **1973**, *79*, 189-191.
11. Joó, F.; Beck, M.T. *React. Catal. Lett.* **1975**, *2*, 257-263.
12. Kathó, A.; Bényei, A.C.; Joó, F.; Sági, M. *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 278.
13. Joó, F.; Tóth, Z. *J. Mol. Catal.* **1980**, *8*, 369-383.
14. Joó, F.; Kathó, A. *J. Mol. Catal. A Chem.* **1997**, *116*, 3-26.
15. Joó, F. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 738-745.
16. Joó, F.; Tóth, Z.; Beck, M.T. *Inorg. Chim. Acta* **1977**, *25*, L61-L62.
17. Tóth, Z.; Joó, F.; Beck, M.T. *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *42*, 153-161.
18. Joó, F.; Somsák, L.; Beck, M.T. *J. Mol. Catal.* **1984**, *24*, 71-75.
19. Bényei, A.; Stafford, J.N.W.; Kathó, Á.; Darensbourg, D.J.; Joó, F. *J. Mol. Catal.* **1993**, *84*, 157-163.

20. Joó, F.; Bényei, A. *J. Organometal. Chem.* **1989**, *363*, C19-C21.
21. Bényei, A.; Joó, F. *J. Mol. Catal.* **1990**, *58*, 151-163.
22. Papp, G.; Kovács, J.; Bényei, A. Cs.; Laurenczy, G.; Nádasdi, L.; Joó, F. *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 635-641.
23. Papp, G.; Elek, J.; Nádasdi, L.; Laurenczy, G.; Joó, F. *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 172-174.
24. Darensbourg, D.J.; Joó, F.; Kannisto, M.; Kathó, Á.; Reibenspies, J.H. *Organometallics* **1992**, *11*, 1990-1993.
25. Darensbourg, D.J.; Joó, F.; Kannisto, M.; Kathó, Á.; Reibenspies, J.H.; Daigle, D.J. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 200-208.
26. Horváth, H. H.; Joó, F. *React. Kin. Catal. Lett.* **2005**, *85*, 355-360.
27. Jessop, P. G.; Joó, F.; Tai, C.-C. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2425-2442.
28. Joó, F.; Laurenczy, G.; Nádasdi, L.; Elek, J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1999**, 971-972.
29. Laurenczy, G.; Joó, F.; Nádasdi, L. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5083-5088.
30. Elek, J.; Nádasdi, L.; Papp, G.; Laurenczy, G.; Joó, F. *Appl. Catal. A: Gen.* **2003**, *255*, 59-67.
31. Joó, F.; Kovács, J.; Bényei, A. Cs.; Kathó, Á. *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1024-1026.
32. Joó, F.; Kovács, J.; Bényei, A. Cs.; Kathó, Á. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 969-970.
33. Joó, F.; Kovács, J.; Bényei, A. Cs.; Kathó, Á. *Catal. Today* **1998**, *42*, 441-448.
34. Kovács, J.; Joó, F.; Frohning, C.D. *Can. J. Chem.* **2005**, *83*, 1033-1036.
35. Papp, G.; Horváth, H.; Kathó, Á.; Joó, F. *Helv. Chim. Acta* **2005**, *88*, 566-573.
36. Díez-González, S.; Marion, N.; Nolan, S. P. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612-3676.
37. Csabai, P.; Joó, F. *Organometallics*, **2004**, *23*, 5640-5643.
38. Fekete, M.; Joó, F. *Catal. Commun.* **2006**, *7*, 783-786.
39. Fekete, M.; Joó, F. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2007**, *72*, 1037-1045.
40. Campos-Malpartida, T.; Fekete, M.; Joó, F.; Kathó, Á.; Romerosa, A.; Saoud, M.; Wojtków, W. *J. Organometal. Chem.* **2008**, *693*, 468-474.
41. Hashmi, A. S. K. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 3180-3221.
42. Almássy, A.; Nagy, Cs. E.; Bényei, A. C.; Joó, F. *Organometallics* **2010**, *29*, 2484-2490.
43. Czégéni, Cs. E.; Papp, G.; Kathó, Á.; Joó, F. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2011**, *nyomdában*, doi: 10.1016/j.molcata.2011.03.009
44. Horváth, H. H.; Papp, G.; Csajági, C.; Joó, F. *Catal. Commun.* **2007**, *8*, 442-446.
45. Zsigmond, Á.; Balatoni, I.; Notheisz, F.; Joó, F. *J. Catal.* **2004**, *227*, 417-424.
46. Kovács, G.; Ujaque, G.; Lledós, A.; Joó, F. *Organometallics* **2006**, *25*, 862-872.
47. Rossin, A.; Kovács, G.; Ujaque, G.; Lledós, A.; Joó, F. *Organometallics* **2006**, *25*, 5010-5023.
48. Kovács, G.; Ujaque, G.; Lledós, A.; Joó, F. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2879-2889.
49. Kovács, G.; Schubert, G.; Joó, F.; Pápai, I. *Organometallics* **2005**, *24*, 3059-3065.
50. Kovács, G.; Schubert, G.; Joó, F.; Pápai, I. *Catal. Today* **2006**, *115*, 53-60.
51. Quinn, P.J.; Joó, F.; Vigh, L. *Prog. Biophys. Mol. Biol.* **1989**, *53*, 71-103.
52. Vigh, L.; Joó, F.; van Hasselt, P.R.; Kuiper, P.J.C. *J. Mol. Catal.* **1983**, *22*, 15-19.
53. Vigh, L.; Joó, F.; Cséplő, Á. *Eur. J. Biochem.* **1985**, *146*, 241-244.
54. Joó, F.; Balogh, N.; Horváth, L.I.; Filep, Gy.; Horváth, I.; Vigh, L. *Anal. Biochem.* **1991**, *194*, 34-40.
55. Vigh, L.; Joó, F. *FEBS Lett.* **1983**, *162*, 423-427.
56. Vigh, L.; Gombos, Z.; Joó, F. *FEBS Lett.* **1985**, *191*, 200-204.
57. Vigh, L.; Gombos, Z.; Horváth, I.; Joó, F. *Biochim. Biophys. Acta* **1989**, *979*, 361-364.
58. Horváth, I.; Glatz, A.; Varvasovszky, V.; Török, Zs.; Páli, T.; Balogh, G.; Kovács, E.; Nádasdi, L.; Benkő, S.; Joó, F.; Vigh, L. *P. Natl. Acad. Sci. USA* **1998**, *95*, 3513-3518.
59. Török, Zs.; Szalontai, B.; Joó, F.; Wistrom, C.A.; Vigh, L. *Biochem. Biophys. Res. Comm.* **1993**, *192*, 518-524.
60. Szalontai, B.; Joó, F.; Papp, É.; Vigh, L. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2299-2300.
61. Dyson, P.J.; Geldbach, T.J. *Metal-Catalyzed Reactions in Ionic Liquids* (Catalysis by Metal Complexes, Vol. 29), Springer, **2005**, p. 1.
62. Bényei, A.Cs.; Lehel, S.; Joó, F. *J. Mol. Catal. Chem.* **1997**, *116*, 349-354.
63. Joó, F. *ChemSusChem*, **2008**, *1*, 805-808.

Research into aqueous and biphasic organometallic catalysis at the Institute of Physical Chemistry of the University of Debrecen

1. Introduction

Chemical research and industrial production applies homogeneous catalysis especially in cases where selectivity is of prime significance.⁹ Perhaps the most successful way of recovering soluble metal complex catalysts is the use of two immiscible liquid phases. In many cases one of the phases is an aqueous solution of the catalyst, the other phase being made of an organic solvent containing the substrates and products of the catalyzed reaction. After phase separation the catalyst is retained in the aqueous phase and can be reused in successive runs. Solubility of organometallic catalysts is usually provided by their water-soluble ligands, such as *mtpmms*, *mtppts*, or PTA. (Fig. 1), however, in addition to complexes of tertiary phosphanes, several N-, O- and C-donor ligands are also applied for such purposes.⁹

The introduction of aqueous biphasic catalysis closely followed the developments in aqueous organometallic catalysis. The study of the latter field started at the Lajos Kossuth University of Debrecen

(now University of Debrecen) in the late 1960-ies.^{10,11} In a few years it was demonstrated that water-soluble Rh(I)- and Ru(II)-complexes of the monosulfonated triphenylphosphane ligand (*m*-diphenylphosphinobenzenesulfonic acid, *mtpmms*) were stable in aqueous solutions and catalyzed the hydrogenation of a variety of substrates. These studies laid the foundations of a burgeoning field of organometallic catalysis in aqueous media.¹³⁻¹⁵

An ever important aim is to increase the activity and selectivity of the (usually expensive) catalysts. For that reason, the mechanisms of catalyzed reactions must be known in detail. In addition, new catalytic processes have to be developed for utilization of renewable starting materials (e.g. carbohydrates) and for that of abundant ones such as e.g. CO₂. The intensive research into aqueous organometallic catalysis at the Institute of Physical Chemistry of the University of Debrecen has been devoted to these objectives and the results are illustrated by the following selected examples.

2. Selective hydrogenation of unsaturated aldehydes to unsaturated alcohols in two-phase systems

In biphasic hydrogenation of cinnamaldehyde catalyzed by $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ + excess *mtppps* the selectivity was strongly influenced by the pH of the aqueous phase: in acidic solutions a slow but selective hydrogenation was observed to yield 3-phenylpropanal, while the use of a basic aqueous phase led to the formation of the unsaturated alcohol (cinnamylalcohol; Table 1 and Fig. 5). With aqueous sodium formate as hydrogen source only the valuable unsaturated alcohols were obtained, due to the basicity of the formate solution.²⁰⁻²⁵

3. Selectivity in the biphasic hydrogenation of internal alkynes

In biphasic hydrogenation of diphenyl acetylene (Fig. 3) we achieved complete selectivity towards the formation of *Z*-stilbene using acidic solutions of $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ while the selectivity was reversed by applying basic solutions of the catalyst (Fig. 4).²⁶ Theoretical calculations revealed the causes of this pH-effect.

4. Catalytic hydrogenation of carbon dioxide and carbonates

Carbon dioxide and NaHCO_3 were successfully hydrogenated to formate by $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$, $[\text{RuCl}_2(\text{PTA})_4]$ and $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ (Table 2). When NaHCO_3 was hydrogenated under CO_2 pressure an exceedingly high catalyst turnover frequency (TOF) of 9600 h^{-1} was determined.²⁷⁻³⁰

5. The effect of pH on the formation of metal-hydride species in aqueous solution

In several cases we observed a pronounced effect of pH on the rate and/or selectivity of the catalyzed reactions.³¹⁻³⁴ In case of Ru(II)-*mtppps* complexes, depending on the pH and H_2 pressure, formation of $[\text{RuHCl}(\text{mtppps})_3]$, $[\{\text{RuHCl}(\text{mtppps})_2\}_2]$ and *trans*- $[\text{RuH}_2(\text{mtppps})_4]$ was detected in acidic solutions by NMR methods. In basic solutions *cis*- $[\text{RuH}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{mtppps})_3]$ and $[\text{RuH}_2(\text{H}_2)(\text{mtppps})_3]$ could be identified; the latter is one of the rare dihydrogen complexes stable in aqueous solution.

6. The effect of water on dissociation equilibria of catalytically important metal complexes

A new synthesis of $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtppps})_3]$ was developed and the complex was studied in aqueous solution. Unexpectedly, we observed dissociation of chloride (Fig. 6) in contrast to phosphane dissociation observed in organic solvents. At room temperature, the equilibrium constant of chloride dissociation was found $K_d = 9,8 \cdot 10^{-2}$. The resulting $[\text{RuH}(\text{H}_2\text{O})(\text{CO})(\text{mtppps})_3]^+$ was also synthesized and isolated on an independent way (Fig 6)³⁵.

7. Water-soluble N-heterocyclic carbene complexes in homogeneous and biphasic catalysis

N-heterocyclic carbenes (NHC-s) can replace tertiary phosphanes as ligands in catalytically important transition metal complexes.³⁶ With the aim of developing new water-soluble catalysts we studied the complexes formed from N-heterocyclic imidazolium salts, some of which were purposefully synthesized to yield complexes with high water solubility.

$[\text{RuCl}_2(\text{bmim})(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})]$ (*p*-cymene = *p*-isopropyl-toluene, *bmim* = 1-butyl-3-methyl-imidazol-2-ylidene) was synthesized¹⁸ from $[\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})\}_2]$. In aqueous solutions this complex undergoes chloride dissociation and –as a function of the pH– yields aqua- and hydroxo-ruthenium(II) complexes. Similar Ru(II)-, Rh(I)-, and Ir(I)-NHC complexes were also obtained. These complexes actively catalyzed the hydrogenation of alkenes, aldehydes and ketones as well as the redox isomerization of allylic alcohols. The reactions were strongly influenced by the pH of the catalyst-containing aqueous phase.³⁷⁻⁴⁰

It has been demonstrated recently that –in contrast to the general expectations– complexes of gold show spectacular catalytic properties. We synthesized new water-soluble NHC ligands and their Au(I) complexes (Fig. 7). These compounds showed high catalytic activity in the Markovnikov-type hydration of terminal alkynes⁴²⁻⁴³ up to a turnover frequency of 1990 h^{-1} .

8. Application of computational chemistry in mechanistic study of homogeneous catalytic reactions

Fine details of reaction mechanisms are often unattainable for experimental scrutiny while computations still can provide important insight. With the use of computational chemistry, we established the causes for a dramatic selectivity change in the biphasic hydrogenation of unsaturated aldehydes^{46,47} catalyzed by $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ upon changing the pH of the aqueous phase and similar studies were made on the hydrogenation of diphenyl acetylene⁴⁸. The mechanism of H/D isotope exchange⁴⁹ during the hydrogenation of alkenes in D_2O with the water-soluble $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ catalyst as well as that of the hydrogenation of CO_2 (in fact: $[\text{HCO}_3^-]$)⁵⁰ were also established by theoretical methods. These computations provided explanations for several unusual phenomena observed earlier.

9. Modification of biological membranes by catalytic hydrogenation

Several important properties of biomembranes are largely influenced by the ratio of unsaturated and saturated polar lipids contained in the lipid bilayer.⁵¹ This ratio can be isothermally changed by homogeneous catalytic hydrogenation using water-soluble catalysts. Extensive studies were done on the modification of biomembranes of living cells with this technique, the results of which shed light on questions of stress tolerance of the cells.⁵²⁻⁵⁷ One of the important conclusions was that environmental temperature is sensed by the cells through the fluidity changes of their plasmamembrane.⁵⁸