

Heterogenizált fém-ftalocianin komplexek katalitikus alkalmazásai

Ph.D. disszertáció

Bata Péter

Témavezető:
Zsigmond Ágnes
egyetemi docens



Kémia Doktori Iskola

Szerves Kémiai Tanszék
SZTE-TTIK

Szeged 2014

Tartalomjegyzék

I. Bevezetés és célkitűzés	4
II. Irodalmi áttekintés	7
II.1. A ftalocianin-komplexek általános bemutatása.....	7
II.2. A komplexek heterogenizálási módszerei.....	10
II.3. A fém-ftalocianinok alkalmazása katalitikus reakciókban.....	14
II.4. A heterogenizált fém-ftalocianinok alkalmazása oxidációs reakciókban	20
II.5. Fotokatalitikus oxidációk	25
II.6. Fém-ftalocianinok alkalmazása redukációs reakciókban.....	28
III. Kísérleti rész.....	34
III.1. A katalizátorok előállítása	34
1.1. Előállítás oldószerekben	34
1.1.1. Reakció oktán-1-olban.....	34
1.1.2. Reakció nitrobenzolban	34
1.1.3. Reakció kinolinban	35
1.2. Előállítás oldószer nélkül.....	35
III.2. A katalizátorok heterogenizálása.....	37
2.1. A felülethez kötött katalizátorok	37
2.2. A zeolitba zárt katalizátorok.....	38
2.3. A heterogén katalizátorok jellemzése.....	38
III.3. A reakciók kivitelezése.....	40
3. 1. Oxidációs reakciók	40
3.2. A katalitikus transzferhidrogénezési reakciók.....	41
IV. Eredmények és értékelésük.....	44
IV.1. Katalizátorok előállítása és jellemzése	44
1.1. Homogén komplexek.....	44
1.2. Heterogenizált komplexek.....	45
1.3. Katalizátorok jellemzése.....	45
IV.2. A katalitikus reakciók.....	49
2.1. Oxidációs reakciók	49
2.1.1. Oxidációs reakciók homogén komplexeken.....	49
2.1.2. Oxidációs reakciók heterogenizált komplexeken	52
2.2. Katalitikus transzferhidrogénezési reakciók.....	57

2.2.1. Az aldehidek katalitikus transzferhidrogénezése.....	57
2.2.2. A ketonok katalitikus transzferhidrogénezése	62
2.2.3. A heterogén Fe(Pc)/Al ₂ O ₃ katalizátor újrafelhasználási vizsgálatai	65
V. Összefoglalás	67
VI. Summary.....	71
VII. Irodalomjegyzék.....	74
VIII. Köszönetnyilvánítás.....	79

I. Bevezetés és célkitűzés

Napjainkban, ebben a felgyorsult és ezt a tendenciát továbbra is folytató világban, egyre inkább előtérbe kerül a környezettudatos gondolkodásmód. Életkörülményeinkkel kapcsolatban számos elvárásunk van, egyrészt az elért körülmények szinten tartása, másrészt tovább fejlesztése áll a fogyasztói társadalom gondolkodásának középpontjában. A fenntartható fejlődés alapgondolata, hogy a jelen generáció szükségleteit úgy elégítse ki, hogy a következő generációk is képesek legyenek saját szükségleteik kielégítésére. Ennek az elvnek a betartásában nagyon fontos szerepet tud és kell is, hogy vállaljon a vegyipar, amely az egyre növekvő tudásbázisnak köszönhetően a nyersanyagok ésszerű és minél hatékonyabb felhasználásában illetve a hulladékként megjelenő melléktermékek minimalizálásában mutathat irányt. Gondoljunk itt elsősorban a zöldkémiai alapelvekre.

A zöldkémia egyik fontos területe a katalízis. A katalitikus reakciókban alkalmazott katalizátorok azáltal növelik a reakciósebességet, hogy csökkentik az adott reakciók aktiválási energiáját, egyúttal csökkentve a képződő melléktermékek mennyiségét. Ugyanakkor a reakciók végén – szerencsés esetben - eredeti formájukban nyerjük vissza a katalizátorokat, biztosítva ezáltal azok ismételt felhasználását. A katalízis fogalma és a különböző katalizátorok alkalmazása már a fenti elvek megszületése előtt is létezett, de a katalitikus reakciók szerepe egyre fontosabbá vált a környezettudatos gondolkodásmód terjedésével, elősegítve azok fejlődését és az iparban történő elterjedését. Olyannyira, hogy napjainkra már a környezettudatos gondolkodás egyik pillérévé váltak, környezetvédelmi és a gazdaságossági szempontokból egyaránt.

Doktori értekezésem elkészítése során fém-ftalocianin katalizátorok készítésével és katalitikus tulajdonságainak vizsgálatával foglalkoztam. Tekintettel arra, hogy a ftalocianinok egy része egészségre és környezetre nézve ártalmatlan, előállításuk viszonylag egyszerű és gazdaságos, ugyanakkor bizonyítottan kiváló katalitikus tulajdonságokat mutatnak, megfelelnek az ideális katalizátorok kritériumainak.

A szigorú előírások és fejlett technológiai megoldások ellenére még mindig számos szennyezés jut a környezetbe. Így kiterjedt kutatások folynak az olyan technológiák kifejlesztésére, amelyek a szennyezések ártalmatlanítására, vagyis az egyes szennyező komponensek elbontására irányulnak. A fém-ftalocianin komplexek alkalmas katalizátorai lehetnek a különböző szennyező komponensek lebontásának. Az ipari szennyvizek jellemző és nagyon toxikus komponensei a különbözőképp klórozott fenol-származékok. A klórozott fenol-származékok eltávolításának egyik lehetősége oxidációs reakcióval történik, amelyet

fém-ftalocianin komplexek katalizálnak. Ennek a folyamatnak a vizsgálatára használhatjuk a 4-klór-fenolt, mint modellvegyületet és különböző peroxidokat, mint oxidálószeret. A peroxidokat alkalmazva az ún. „sötét” oxidációt hajtjuk végre, amelyet azok a ftalocianin-komplexek katalizálják, amelyekben a központi fém nem lezárt elektronhéjjal rendelkezik. Míg azok a fém-ftalocianin komplexek, amelyek lezárt elektronhéjjal rendelkező fémeket tartalmaznak, fotokatalitikus oxidációra képesek, egy adott hullámhosszúságú fényel besugározva a reakcióelegyet.

A fém-ftalocianin komplexek oxidációs reakciókban történő alkalmazása után tanulmányoztuk a katalitikus alkalmazás kiterjesztésének lehetőségét egyéb reakciókra. Vizsgálatainkat a hidrogénezési reakcióval kezdtük, amelyet még az a tény is motivált, hogy a klasszikus hidrogénezési eljárásokban elsősorban drága átmenetifémeket és még drágább ligandumokat használnak. Ezért szükséges olyan fémkomplexek keresése, amelyek olcsón beszerezhetőek ill. előállíthatók és megfelelő aktivitásuk esetén, a korábban említett drága fémek, ez utóbbiakkal helyettesíthetők. Kívánatos lenne pl: a vas és a nikkelfémek ill. komplexek alkalmazása a hidrogénezési reakciókban. Irodalmi példák utalnak arra, hogy a vaskomplexek katalizálhatják a katalitikus transzferhidrogénezési reakciókat, ezért tanulmányoztuk a különbözőképp szubsztituált aldehidek és ketonok katalitikus transzferhidrogénezési (CTH) reakcióit vas(II)-ftalocianin [Fe(Pc)], mint katalizátor és propán-2-ol, mint hidrogénforrás jelenlétében. Vizsgálatainkat még az a tényező is motiválta, hogy megfelelő aktivitás esetén ez az eljárás jó alternatívája lehet a hidrogéngázzal történő hidrogénezésnek. Ez utóbbi eljárást alkalmazva nincs szükség a hidrogéngáz tárolására, ami már önmagában is veszélyeket rejthet és a nagynyomású berendezések sem szükségesek. A katalitikus transzferhidrogénezés során ugyanis atmoszférikus nyomáson, enyhe körülmények között, olcsón és akár természetes úton is előállítható hidrogénforrások jelenlétében játszódhatnak le a reakciók.

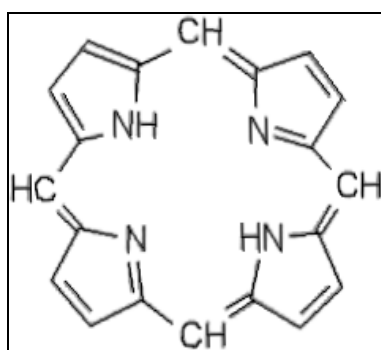
Vizsgálataink végső célja mind az oxidációs, mind a hidrogénezési reakciók esetén az volt, hogy olyan heterogén katalizátort sikerüljön előállítani, amely megfelelő aktivitással és szelektivitással rendelkezik. Közismert a heterogén katalizátorok preferenciája homogén megfelelőikkel szemben az iparban, mert könnyebben kezelhetőek, a reakcióelegyből egyszerűen kiszűrhetőek és újra felhasználhatók. Ez utóbbi, egy fontos, elvárt követelmény mind gazdasági, mind a környezetvédelmi szempontból. Vizsgálataink során ezért összehasonlítást végeztünk egyrészt a homogén és heterogénizált komplexeken végbemenő reakciók között, másrészt a különböző heterogénizálási eljárásokkal kapott katalizátorok között is. Tapasztalataink tovább erősítették azt a korábbi megfigyelésünket, hogy szinte minden

homogén közegű reakciónak meg lehet valósítani a heterogén körülmények között lezajló változatát, a megfelelő heterogenizált komplex felhasználásával. Ez utóbbi reakció esetén meg lehet keresni azokat a reakciókörülményeket, amelyek a homogén közegű reakcióval azonos aktivitást és szelektivitást mutatnak, ugyanakkor a heterogenizált komplex számos reakcióban újra felhasználható, ami fontos környezetvédelmi szempont.

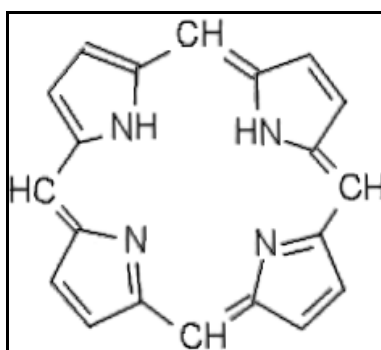
II. Irodalmi áttekintés

II.1. A ftalocianin-komplexek általános bemutatása

A ftalocianin néven ismert makrociklusos molekulákat az 1930-as években írták le először [1]. Ez idő óta számos érdekes és hasznos alkalmazásuk terjedt el egyedülálló fizikai és kémiai tulajdonságaiknak köszönhetően, amelyek közé tartozik a nagyfokú hő- és kémiai stabilitásuk és a rendkívül széles színskálájuk [2]. Alapvázukat tekintve a porfirinváz vegyületek közé tartoznak. Ezt a vázat 4 pirrol gyűrű hozza létre, amelyek négy metincsoporton keresztül kapcsolódnak egymáshoz. A kialakuló gyűrű $18+4=22$ π -elektront tartalmaz, de ebből csak 18 vesz részt a folyamatos konjugációban, azaz az aromás rendszer kialakításában ($4n+2=18$, ahol $n = 4$) (2.1./a ábra). A porfirinváz nagy stabilitású aromás rendszer, amelynek stabilitását a nagyméretű síkalkatú gyűrű tovább növeli. Az egyik, a konjugációban részt nem vevő π -elektronpár, a molekula egy másik helyén is elhelyezkedhet azaz a porfirinváz két tautomer formában létezik, melyek nem különíthetők el egymástól, mivel az izomerek gyorsan és folyamatosan egymásba alakulnak (2.1./a és 2.1./b ábra).



2.1./a ábra: A porfirinváz

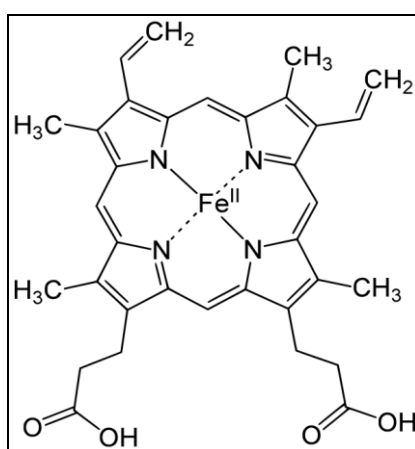


2.1./b ábra: Az izoporfirin váz

A porfirin sötétvörös színű, kristályos vegyület, amelynek az olvadáspontja meghaladja a 360 °C-ot. Mivel a pirrol amfoter molekula, ezért a porfirin a négy pirrol molekula jelenléte miatt savakban és lúgokban egyaránt oldódik.

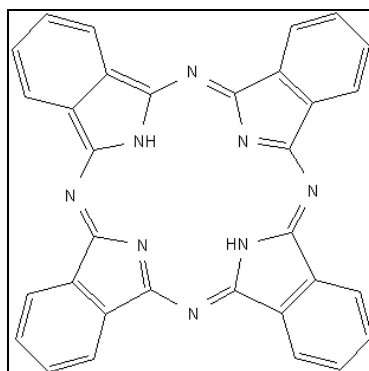
A porfirinváz módosított változatai is előfordulhatnak a természetben. Ezek közül az egyik, a növényekben megtalálható klorofillben fordul elő, ezért ezt a vázat klorinváznak nevezzük [3,4]. A klorinvázban a váz egyik pirrol gyűrűje részlegesen telített.

A porfirinváz egyik fontos tulajdonsága az, hogy fémionokkal könnyen tud komplexeket kialakítani. Jellegzetes példája ennek a megállapításnak, a vasionokat tartalmazó hem, amely a vér vörös színét okozza (2.2. ábra).



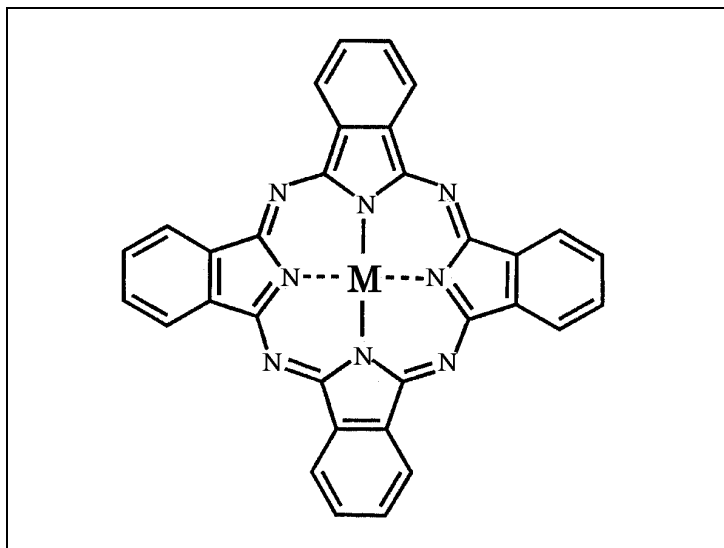
2.2. ábra: A hem szerkezete

A ftalocianinok a porfirinekhez hasonló vegyületek, azzal az eltéréssel, hogy a pirrol helyett izoindol gyűrűket tartalmaznak. Az izoindol molekulák összekapcsolódása révén alakul ki a porfirinvázhoz hasonló ftalocianin-váz. A porfirinektől abban is különböznek, hogy az izoindol gyűrűket nem metincsoportok, hanem nitrogénatomok kötik össze. Az így létrejövő molekula szintén aromás és planáris térszerkezettel rendelkezik (2.3. ábra).



2.3. ábra: A ftalocianin-ligandum szerkezete

A porfirinekhez hasonló szerkezetük miatt a ftalocianinok is képesek arra, hogy fémionokkal komplexeket alakítsanak ki (2.4. ábra).

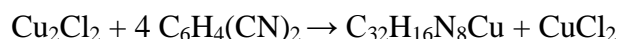


2.4. ábra: A központi atomként fémet tartalmazó ftalocianin szerkezete

A fém-ftalocianinok a központi fématom jellegétől függő színnel rendelkeznek, és színskálájuk igen széles, ami a kéktől, a zöldessárgán át, a lila és a vörös színig terjed. A központi fématom mellett a gyűrű szubsztituáltsága és a fém-ftalocianin kristálmódosulatának jellege is befolyásolhatja a komplex színét [3,5,6]. Egyébként maga, a fémet nem tartalmazó ftalocianin is színes, nevezetesen zöldeskék színű.

Az egyik leggyakoribb képviselője a fém-ftalocianinoknak a vas-ftalocianin. Felfedezése a véletlennek köszönhető, mivel Angliában egy vegyipari cég ftálimidet állított elő úgy, hogy egy vasreaktorban a ftálsav-anhidrid olvadékába ammóniát vezetett be. A terméket egy sötét-ibolyakék színű anyag szennyezte, amely a vas-ftalocianinnak bizonyult.

A fém-ftalocianinok előállítására Linstead és munkatársai dolgoztak ki egy eljárást, akik a megfelelő fém sókból és a ftálsav-dinitrilből állították elő ezeket a vegyületeket. Így például a réz-ftalocianint [Cu(Pc)], réz(I)-kloridból és ftálsav-dinitrilből szintetizálták, 200 °C körüli hőmérsékleten [6,7].



2.1. egyenlet: A Cu-ftalocianin komplex előállítása

A fém-ftalocianinok a mindennapi életben is gyakran előforduló vegyületek, mivel színesek, nagyon stabilak és nem mérgezőek. A legtöbb oldószerben oldhatatlanok, így az egyik legfontosabb felhasználási területük, hogy festékeként és színezőanyagokként

alkalmazzák őket. Szulfonált és karboxilezett származékaik viszont vízdékonyak, ezért textilszínezésre is alkalmasak [2,3,6,8].

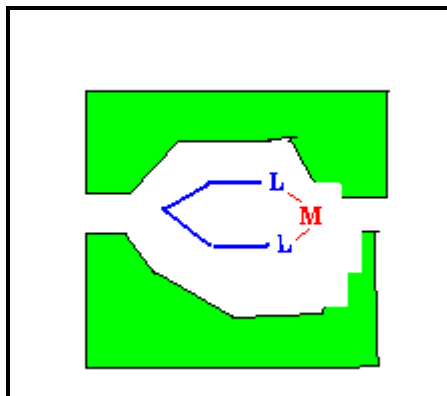
II.2. A komplexek heterogenizálási módszerei

Közismert, hogy különösen az ipari alkalmazás során a heterogén katalizátorok messze felülmúlják homogén megfelelőiket. Ezt a „túlsúlyt” nemcsak az adott katalizátorok könnyű kezelhetősége, amely magába foglalja a reakcióelegytől való egyszerű elválasztás esélyét, de az újabb katalitikus ciklusban való felhasználásuk lehetősége is indokolja. Ez különösen fontos lehet a drága átmenetifémeket, illetve a még magasabb áron elérhető összetett, esetleg királis ligandumokat tartalmazó katalizátorok esetében. Ezért kézenfekvőnek tűnik az a megoldás, amely a nagy szelektivitással rendelkező, a homogén katalízisben már bevált komplexeket rögzíti valamilyen hordozón. A heterogén katalizátorok így módon történő előállítását nevezzük heterogenizálásnak vagy immobilizálásnak, s az így előállított katalizátorokat pedig immobilizált vagy heterogenizált katalizátoroknak. Az immobilizálás során elvileg lehetőség van bármilyen homogén komplex heterogenizálására, azaz tetszőleges homogén reakció heterogén változatának kivitelezésére [9-13].

A fémkomplexek heterogenizálásának két alapvetően különböző módja ismeretes. Az elsőnél a fémkomplexet bezárják egy üreges szerkezetű hordozó (zeolit) belsejébe, ezeket nevezzük bezárt típusú katalizátoroknak. A második lehetőség, amikor a komplexet egy hordozó anyag felületére rögzítjük kémiai kötés segítségével (általában kovalens kötés), ezek pedig a rögzített katalizátorok.

A pórusos szerkezetű hordozók közül az egyes zeolitok tűnnek legalkalmasabbnak a bezárt komplexek előállítására, mivel háromdimenziós csatornarendszerüknek köszönhetően az ún. nagyüregbe képesek magukba zárni a komplexeket, anélkül hogy azok valójában hozzá lennének kötve a felülethez. A nagyüreghez kapcsolódó csatornák mérete miatt, az üregben képződött komplex onnan nem tud kijönni a csatornák kis mérete miatt. Ugyanakkor a kisebb méretű reakciópartnerek a csatornákon keresztül hozzáférnek a katalizátorhoz. Az ilyen típusú katalizátorokat nevezzük „hajó a palackban” (ship-in-a bottle) típusú katalizátoroknak (2.5. ábra) [14].

Ilyen bezárt komplexeket először Romanovsky és munkatársai állítottak elő 1977-ben [15,16].



2.5. ábra: A „hajó a palackban” típusú katalizátor

A bezárt komplexek előállítása kétféle módon lehetséges. Az első esetben a zeolit üregeiben alakítják ki a komplexet belső komplexképzéssel vagy belső ligandumszintézissel, míg a második esetben a komplex köré építik ki magát a zeolitot [17,18].

A belső komplexképzésnél először előállítják a fémmel ioncserélt zeolitot, majd a csatornákon keresztül bejutó ligandum reagál vele. A módszer csak abban az esetben használható, ha maga a ligandum elég kisméretű ahhoz, hogy a csatornákon keresztül képes legyen bejutni a fémhez. A bejutás és a komplexálódás után viszont egy olyan merev szerkezetnek kell kialakulnia, hogy a molekula már ne legyen képes kijutni a nagyüregekből.

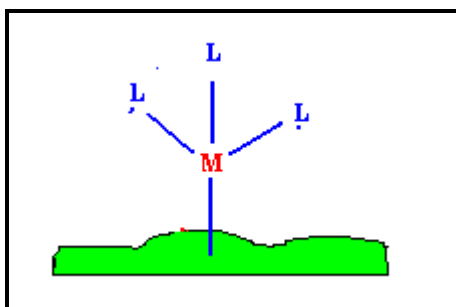
Belső ligandumszintézis esetén a ligandumot is a zeolit belső üregeiben állítják elő olyan prekursorokból, melyeknek bejutása nem akadályozott a csatornákon keresztül. Ilyen módszerrel állítják elő a zeolitba zárt vas(II)-ftalocianin komplexet is. Először a vassal ioncserélt zeolitot állítják elő, majd prekuzorként ftálsav-dinitrillel reagáltatják. Romanovsky és Gabrielov úttörő vizsgálataik során NaY zeolit belsejébe zárt vas-, kobalt- és nikkel-ftlocianinokat [Co(Pc)], [Ni(Pc)] állítottak így elő. A NaY zeolitban végrehajtották az ioncserét, ahol is a fémforrások az egyes fémek karbonátjai voltak ($\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$), ezt követően 40-50 órás ftálsav-dinitril gőzben rázatták az ioncserélt zeolitot, hogy a belső elhelyezkedés homogén legyen. A reakció végén az el nem reagált ftálsav-dinitril és a zeolit külső felületén kialakult ftalocianin-ligandum eltávolítása érdekében dimetilformamiddal extrahálták a kész katalizátort. A mosófolyadékként használt dimetilformamid spektrofotometriás vizsgálatával követni tudták a külső felületen képződött ftalocianinok mennyiségét. Az előállított immobilizált katalizátorokat szerkezetvizsgálati módszerekkel vizsgálták, mint FT-IR és XPS [19].

A bezárt komplexek előállításának másik lehetősége a zeolitszintézis, amely során a zeolitot építik ki a komplex köré [17]. Ennek a módszernek nagy előnye a korábban leírt

heterogenizálási módszerekkel szemben, hogy a heterogenizálás előtt meggyőződhetünk a komplex tisztaságáról, megtisztíthatjuk a komplexátlan fémionoktól és a szabad ligandumoktól és így ellenőrzött minőségű komplex kerülhet beépítésre. Jelentős hátránya viszont a zeolitszintézisre jellemző drasztikus körülmények (magas hőmérséklet, erősen lúgos közeg), amelyek tönkretesznek az érzékeny komplexeket.

A bezárt komplexek nagy előnye, hogy képesek megőrizni a homogén fázisban tapasztalható aktivitásukat és szelektivitásukat, hiszen nincsenek semmilyen fizikai vagy kémiai kötással rögzítve a hordozóhoz, csak méretüknél fogva be vannak zárva a nagyüregbe. Ez a tény viszont korlátozza is a módszer használhatóságát, mivel ezek a bizonyos nagyüreg mérete meghatározza a bezárható komplexek méretét is.

A heterogenizált katalizátorok másik típusát a felülethez rögzített komplexek képezik. A felülethez rögzítés előnye, hogy komplex mérete nem befolyásolja az előállítást, viszont hátránya, hogy az optimális kötés kialakítása a komplex és a felület között meghatározza a kapott katalizátor teljesítményét (2.6. ábra).



2.6. ábra: Hordozóhoz rögzített komplex

A legegyszerűbb módszer természetesen az, ha a komplexet egyszerűen adszorbeáltatják a hordozó felületére. Az így módon előállított katalizátor esetében a kötőerő általában kicsi, ami a felületről való leoldódást eredményezheti, amely a továbbiakban a katalitikus aktivitás csökkenését vonja maga után. A túl erős kötés is káros lehet, mivel nem biztosít kellő mobilitást a felületen a komplexnek, és ez a merevség a szelektivitás rovására mehet [20-22].

Az első felülethez rögzített katalizátorokat úgy készítették, hogy egy flexibilis polimervázhoz rögzítették a komplexképző ligandumokat, majd ezeket reagáltatták a megfelelő fémvegyületekkel [23,24]. Az így kapott katalizátoroknál viszont a katalitikus aktivitás általában kisebb volt, mint homogén megfelelőiknél. Az így módon előállított katalizátorok közé tartozik az első heterogenizált enantioszelektív katalizátor is, melynél egy királis, DIOP-analóg ligandumot kötöttek egy polimervázhoz [25,26].

A flexibilis polimerhez kötött komplexek csökkent aktivitása miatt, inkább merev szerkezetű hordozókat igyekeztek alkalmazni a komplexek rögzítésére. A felülethez való rögzítésnél a komplexet vagy közvetlenül reagáltatják a felületi Si-OH csoportokkal, vagy egy megfelelő hosszúságú oldalláncot építenek be a komplexbe. Az oldallánc végén általában egy $(\text{MeO})_3\text{Si}$ -csoport található, amit reagáltatnak a hordozó felületi Si-OH csoportjaival. A tapasztalatok szerint egy három CH_2 -csoportot tartalmazó oldallánc már megfelelően hosszú ahhoz, hogy rugalmasságot biztosítson a komplexnek. A módszer legnagyobb hátránya, az a szintetikus lépés, amellyel a ligandumot módosítani kell.

A felülethez való rögzítés egyik változata, amikor a pórusok külső felületének dezaktiválása után a komplexet csak a pórusok belső felületéhez kötik [27-29].

A ligandum módosítása nélküli heterogenizálási eljárás az Augustine által kidolgozott módszer, amelynek során a hordozó és a komplex közé egy olyan megfelelő rugalmasságot biztosító anyagot építenek be, amely rögzíti, de el is választja a homogén komplexet a merev felülettől [30]. Ez a rugalmasságot biztosító anyag egy heteropolisav, legtöbbször foszforvolfrámsav, amit a szilárd hordozón (általában montmorillonit, szén vagy alumínium-oxid) adszorbeáltatnak majd pedig az adszorbeálódott heteropolisavhoz kötik a fémkomplexet. A heteropolisav a hordozó felületén található OH-csoportokhoz kapcsolódik, a rögzíteni kívánt fémkomplex pedig a fématomon keresztül kötődik. Az így előállított komplexeket „lehorgonyzott” (anchored) komplexeknek nevezik.

A komplex és a Keggin-ion (heteropolisav) közötti kötést vizsgálva, először ionos jellegűnek gondolták, mivel csak pozitív töltésű fémeket tartalmazó komplexeket heterogenizáltak. Később a semleges komplexekkel való sikerek elérésével és UV spektroszkópiai vizsgálatokkal bizonyították a kovalens jellegű fém-oxigén kötés jelenlétét. A heteropolisav viszont egy erős sav-bázis kölcsönhatással kapcsolódik a hordozó bázikus helyeihez. Az eddigi tapasztalatok szerint a szelektivitás nem romlott a heterogenizálás során, azaz a kötőanyag megfelelő rugalmasságot biztosít a komplexnek és az újrafelhasználhatósági vizsgálatok sem mutattak leoldódást a hordozóról.

A heterogenizálás során fontos elvárás, hogy a komplex megőrizze eredeti, oldatfázisban mutatott aktivitását és szelektivitását, ugyanakkor könnyebben kezelhetővé és újrafelhasználhatóvá váljon. Az eddigi irodalmi tapasztalatok a bezárt komplexek aktivitása és szelektivitása tekintetében nagyon eltérőek. Elvileg a pórusos anyagok belső üregeibe bezárt fémkomplexek esetében kisebb fajlagos aktivitás lenne várható, mint homogén megfelelőiknél, mivel a szemcsén belüli diffúzió csökkentheti a reakciósebességet. Ugyanakkor azonban számos ellenpélda található az irodalomban, ahol

nemhogy megegyező, de még magasabb aktivitások is tapasztalhatóak a rögzített katalizátorok esetében [31]. Az eltérő kísérleti tapasztalatok értelmezésére különböző elméletek jelentek meg az irodalomban.

Az egyik lehetséges magyarázat az lehet, hogy a nagyobb méretű komplexek az üreges szerkezetű hordozók belső üregeiben csak deformálódva tudnak elhelyezkedni. A deformáció olyan nagy is lehet, hogy a komplex egyes oldalláncai esetleg már csak a csatornában találnak maguknak helyet. Ezt a geometriai elrendeződést szokás entatikus vagy feszített állapotnak nevezni, és ez jelentősen megnövelheti a komplex katalitikus aktivitását [32,33].

A valószínűbb magyarázat viszont az izolált aktívhelyek kialakulásának elmélete. Eszerint a homogén fémkomplexek inaktív dimerek formájában is megtalálhatóak az oldatokban, ami csökkentheti a katalitikus aktivitásukat. A bezárt komplexeknél azonban az izolált aktívhelyek megakadályozzák a dimerek kialakulását, ami a fajlagos katalitikus aktivitás növekedéséhez vezet [34-41]. A hordozó felületéhez rögzített katalizátorok esetén a nem kellően térhálósított polimerek nem képesek biztosítani ezt az izolációt, a merev szerkezetű hordozók (például a szilícium-dioxid) azonban igen.

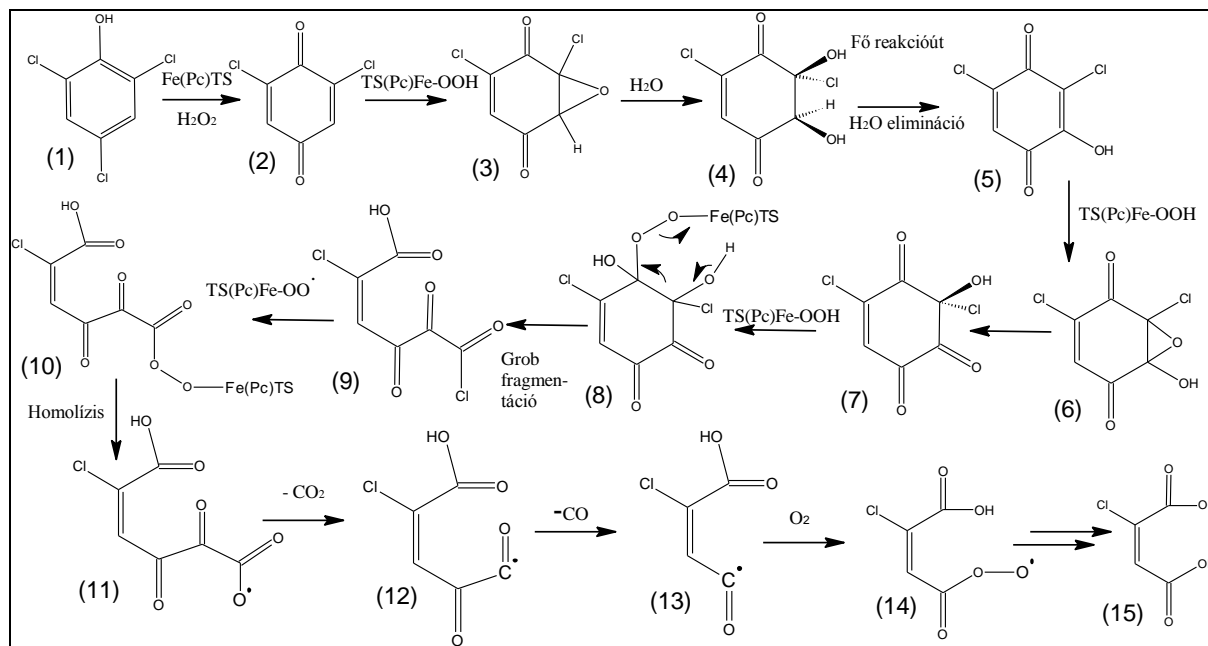
II.3. A fém-ftalocianinok alkalmazása katalitikus reakciókban

Amint az, a ftalocianinok általános bemutatásából is kiderül, a ftalocianin-molekulák síkalkatúak és átmérőjük 1,2 nm körüli. A két vegyértékű fém-ftalocianinok katalitikus tulajdonságaikat annak köszönhetik, hogy a síknégyzetes molekula ötödik és hatodik axiális pozíciója szabad, így két extra ligandumot tudnak koordinálni. Ezeket a koordinált ligandumokat le is tudják adni. (A korábban bemutatott hem pl. így szállítja az oxigént a vérben.) A koordinált ligandumok egyaránt lehetnek elektrondonorok és akceptorok [2]. A katalizátorként használt fém-ftalocianinok közül gyakran alkalmazzák a vas(II)-ftalocianint [Fe(Pc)].

A vas-ftalocianin gyakorlatilag oldhatatlan a legtöbb oldószerben, szulfonált változata viszont vízoldékony, ami lehetővé teszi a vizes közegű alkalmazását is. Francia kutatók (Sorokin és munkatársai) a 2,4,6-triklórfenol oxidálására használták a tetraszulfonált vas(II)-ftalocianin komplexet [Fe(Pc)TS]. A reakcióban alkalmazott oxidálószer a kálium-monoperszulfát, illetve a hidrogén-peroxid volt. Kálium-monoperszulfát [KHSO₅] oxidálószerrel, semleges közegben pár perc alatt teljes mértékben lebomlott a tesztvegyület, 0,1 % katalizátor:szubsztrátum arány mellett. Hidrogén-peroxid alkalmazása során 1 % katalizátor:szubsztrátum arány mellett, 5 perc után mindössze 38 % volt a lebomlás. A

megismételt kísérletben megemelt (3,7 %) katalizátor:szubsztrátum arány mellett, 5 perc után teljes konverziót értek el. Az analízist HPLC-vel végezték, 280 nm hullámhosszon [42].

Későbbiekben a fenti kutatócsoport a tetraszulfonált vas(II)-ftalocianin / hidrogén-peroxid katalitikus rendszer által végrehajtott oxidációs reakció mechanizmusát tanulmányozta, azonosította a közttermékeket és a végtermékeket a 2,4,6-triklórfenol esetében. A mechanizmus vizsgálatához előállították a ^{14}C -el jelölt fenolból, oxidatív klórozással a modellvegyületet, majd a reakció során folyamatos analízissel követték a reakció mechanizmusát. A reakcióterben képződő illékony anyagokat N_2 gáz segítségével távolították el a rendszerből és átbuborékolatták egy 0,1 M NaOH oldaton, ezt követően pedig $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ csapadékot képeztek BaCl_2 oldattal. Ezzel a módszerrel a kezdeti ^{14}C 11 % mutatták ki, amely CO_2 formájában távozott a rendszerből, a CO pedig szén-dioxiddá való oxidációja után 3% volt.

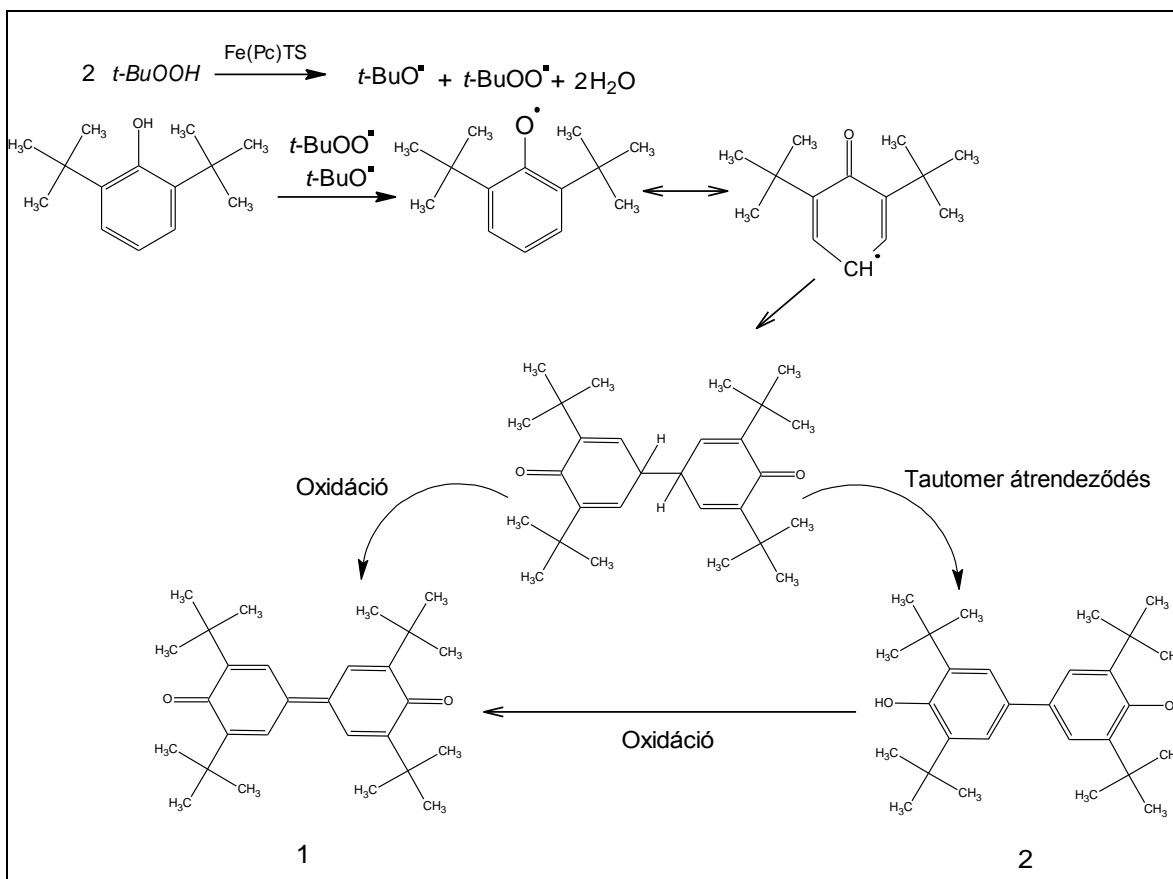


2.7. ábra: A 2,4,6-triklórfenol tetraszulfonált vas(II)-ftalocianin [Fe(Pc)TS] katalizátorral végbemenő oxidatív bomlásának feltételezett mechanizmusa Sorokin és munkatársai szerint

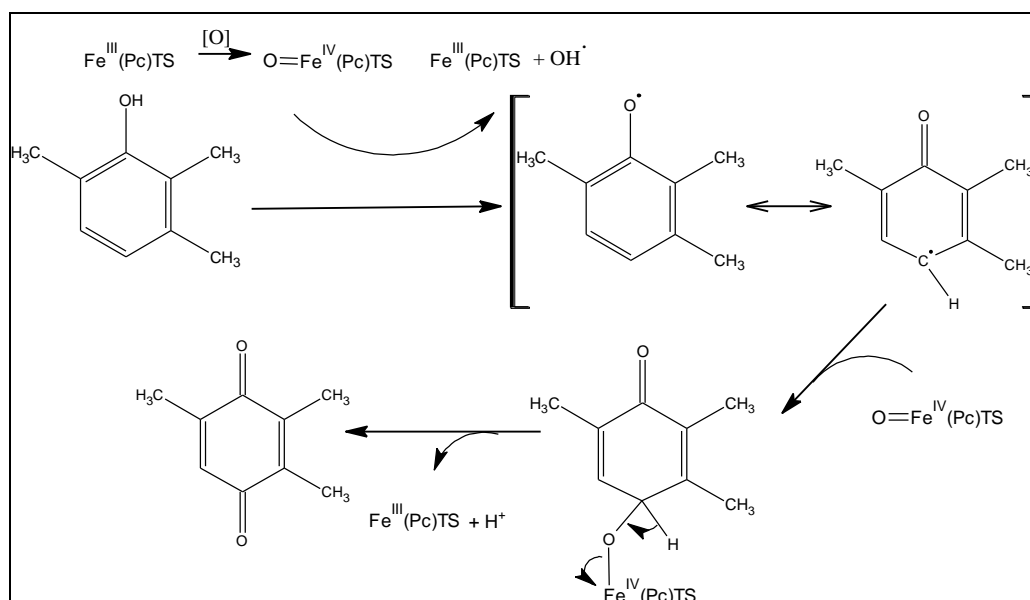
A reakció 90 perc után a következő anyagszámot adta a kezdeti 5 mM koncentrációjú, 2,1 mCi kezdeti radioaktivitású kiindulási 2,4,6-triklórfenolra. A képződött termékek 69%-a volt vízoldható vegyület (a gyűrűhasadásból származó C_4 -disavak), 11% CO_2 , 3% CO, valamint 13% hidrofób szerves termék képződött (utóbbiak oxidatív kapcsolással keletkeztek). Így aztán összesen a kiindulási anyag mintegy 96 %-át tudták kimutatni a képződött termékekben. Az oxidatív bomlás teljes mechanizmusát a 2.7. ábrán követhetjük végig, ahol a kezdeti lépésben [2,6-diklór-1,4-benzokinon] (2) képződik, amely a hidrogén-peroxidból és a

katalizátorból képződő epoxidáló katalizátor (TS(Pc)Fe-OOH) hatására a **(4)** vegyületté alakul át. Ez a fő reakcióút. A **(4)** vegyületből vízkilépéssel az **(5)** molekula képződik, amely egy újabb epoxidálási lépés során a **(7)** vegyületet adja. A (TS(Pc)Fe-OOH) egy nukleofil támadást hajt végre ezen a molekulán és ennek hatására gyűrűhasadás (Grob-fragmentáció) megy végbe **(9)**. Ezt követi egy újabb nukleofil támadás **(10)**, majd homolitikus kötésszakadások után CO₂ és CO kihasadás fog bekövetkezni, illetve egy O₂ beépülése **(11-14)**. Az így keletkezett intermedierből képződnek a végtermékek, amelyeknek fő komponense a maleinsav klórozott származéka **(15)**, míg melléktermékként a fumársav klórozott származéka képződött. Láthatjuk, hogy a vas(II)-ftalocianin nemcsak felbontani képes az aromás gyűrűket, de ezt a folyamatot CO_x gázok képződéséig is képes elvinni [43].

Szintén a szulfonált vas-ftalocianin katalitikus tulajdonságait vizsgálta egy török kutatócsoport a 2,6-di-*tert*-butilfenol [DTBP] oxidálására, metanol-víz 8:1 arányú elegyében, a használt oxidálószer pedig *tert*-butil-hidroperoxid [*t*-BuOOH] volt. A reakció nagyon hatékonyan működött, mintegy 3 percen belül elbontották a kiindulási vegyületet (2.8. ábra). A szerves fázist extrahálták, és GC/MS módszerrel azonosították a termékeket. A fő termékek a 2,2',6,6'-tetra-*tert*-butil[1,1'-bi(ciklohexa-2,5-dién-1-ilidén)-4,4'-dion] és a 2,2',6,6'-tetra-*tert*-butil-4,4'-difenol voltak, de ezeken kívül még további 9 mellékterméket is azonosítottak. Összehasonlították a különböző katalizátor:szubsztrátum:oxidálószer arányokat és a legjobb eredményt az 1:240:500 Fe(Pc)TS:DTBP:(*t*-BuOOH) aránnyal érték el. Ilyen körülmények között szobahőmérsékleten 96 % volt a konverzió [44].



2.8. ábra: A 2,6-di-*tert*-butilfenol oxidatív bomlása tetraszulfonált vas(II)-ftalocianinnal



2.9. ábra: A 2,3,6-trimetilfenol oxidatív bomlásának feltételezett mechanizmusa Türk és munkatársai által

A fenti kutatócsoport vizsgálta a szulfonált vas-ftalocianin komplex alkalmazhatóságát a 2,3,6-trimetilfenol (TMP) oxidációjában is, KHSO₅ oxidálószer jelenlétében, metanol-víz

8:1 arányú elegyében. A vizsgálat során figyelemreméltó eredményeket értek el, a TMP konverziója 43-100% közötti volt, a várt főtermék, a 2,3,6-trimetil-1,4-benzokinon (TMQ) pedig 60-100% szelektivitással képződött. Melléktermékként a 2,2',3,3',5,5'-hexametil-4,4'-bifenolt (BP) kaptak. A legjobb eredményt, 100% TMP konverziót és 100 % TMQ szelektivitást az 1:300:1200 katalizátor:szubsztrátum:oxidálószer aránynál érték el, 5 perces reakcióidővel. Az általuk feltételezett reakciómechanizmus a 2.9. ábrán látható. A kísérleti tapasztalatok szerint a reakciót egyértelműen meghatározta az oxidálószer:szubsztrátum arány, ezért szisztematikus vizsgálatokat végeztek az arányt 1 és 4 között változtatva. Ha az arányt 3-ra csökkentették, 5 perc után a TMP konverziója már csak 88% volt, a TMQ szelektivitása pedig 70%-ra csökkent. Ha a reakcióidőt megemelték 30 percre, a konverzió elérte a reakció végére a 100%-ot, a szelektivitás pedig megközelítette azt. Az arány 2-re csökkentésével a TMP átalakulása 78% volt, a TMQ szelektivitása pedig 58%, 5 perc után. A reakcióidő 30 percre növelésével ezek az értékek 98%-ra, illetve 80%-ra emelkedtek. A termékek és a kiindulási anyag diklórometánnal történő extrakciója után, elvégezték a katalizátor újrafelhasználását is. Az aktivitásban jelentős csökkenést tapasztaltak három egymást követő reakcióban [45].

Japán kutatók szintén a klórozott fenol-származékok oxidációját vizsgálták pentaklórfenol (PCP) kiindulási anyagot, vas-ftalocianin katalizátort és KHSO_5 oxidálószerrel alkalmazva. Vizsgálataik során a pH szerepének fontosságára tudtak rámutatni, amennyiben a $\text{pH}=6$ esetében, 70% körüli konverziót értek el, 60 perces reakcióidő alatt. Ugyanakkor kimutatták a reakcióelegyből a nagyon toxikus nonaklórdifenil-étereket, amelyek természetesen nemkívánatos vegyületek. Az aktivitás fokozása érdekében különböző tőzeg-talajokból származó huminsavakat adtak a reakcióelegyhez, amelyek 90 és 100% közé emelték a konverziót. A mérgező vegyületek degradációját is kimutatták az úgynevezett Microtox teszttel. Követték a reakció során a CO_2 -ig történő lebomlást is, mivel a PCP ^{14}C -jelölt volt, így a távozó gázt NaOH oldatban nyellették el és radioaktív detektálással meghatározták a keletkezett szén-dioxid mennyiségét. Teljes termékanalízist nem tudtak végezni, így ismeretlen vegyületekként tüntették fel a tőzegeből származó huminsavakból és a PCP-származékaiból kialakuló polimereket [46].

Orosz kutatók vizsgálták a naftalin, a 2-metilnaftalin és a 2,3-dimetilnaftalin oxidációs reakcióit vas központi fématommal rendelkező 1,3,8,10,15,17,22,24-oktanitro-ftalocianin katalizátorral, peroxiecetsav oxidálószerrel, acetonitril oldószerben, $20\text{ }^\circ\text{C}$ -on. Megállapították, hogy a katalizátor oxodimer formában kétszer aktívabb, mint a monomer formában. A kiindulási vegyületek 100%-os konverzióval alakultak át 1-3,2

szubsztrátum:oxidálószer arány mellett 35-62 %-os szelektivitással a megfelelő 1,4-naftokinonná. A szelektivitás erősen függ az alkalmazott szubsztrátum:katalizátor aránytól. A végtermék 1,4-endoperoxid intermediereken keresztül alakul ki [47].

Kolumbiai és francia kutatók közös munkájában írták le, hogy a tetraszulfonált vas-ftalocianin katalizátorral oxidálták allil helyzetben a ciklohexént, 40 °C-on, 24 órás reakcióidővel, acetonitril oldószerben. Oxidálószerként *tert*-butil-hidroperoxidot használtak. A reakcióidő lejártával gázkromatográfiás analízis után a ciklohexén konverziója 57% volt, a termékek pedig a következő szelektivitással képződtek: ciklohexén-oxid 4%, ciklohex-2-én-1-ol 12%, ciklohex-2-én-1-on pedig 41% volt. A kapott eredményekből kitűnik, hogy az allilhelyzetben oxidálódott termékek képződtek nagyobb arányban, ami azt bizonyítja, hogy az aktivált C-H kötés a preferált támadási hely ilyen reakciókörülmények mellett [48].

A ciklohexén allil helyzetű oxidációját vizsgálta egy afrikai kutatócsoport a vas(II)-ftalocianin, kobalt(II)-ftalocianin és poliklórozott vas(II)-ftalocianin (Cl₁₆PcFe) katalizátorok alkalmazásával. Oxidálószerként *tert*-butil-hidroperoxidot (*t*-BuOOH) használtak, valamint peroxi-klórbenzoesavat, ami viszont nagyon gyorsan elbontotta magukat a katalizátorokat is. Az oldószer dimetilformamid és diklórmétán 3:7 arányú elegye volt. A termékek analízise GC-MS segítségével történt és az előző kutatócsoportéhoz hasonlóan itt is a ciklohexén-oxid, a ciklohex-2-én-1-ol és a ciklohex-2-én-1-on voltak a fontosabb termékek. A katalizátorok szelektivitása viszont eltérő volt, a szubsztituálatlan vas(II)-ftalocianin esetében inkább a ciklohex-2-én-1-ol képződött nagyobb mennyiségben (> 70 %), míg a ciklohex-2-én-1-on volt a főtermék a klórozott katalizátor (> 70 %), illetve a kobalt(II)-ftalocianin (> 60 %) alkalmazásakor.

Vizsgálták a különböző katalizátor:szubsztrátum:oxidálószer arányok hatását a reakcióra és azt találták, hogy a katalizátor mennyiségének növelésével növekedtek a hozamok is, viszont a szubsztrátum:oxidálószer arány változása az 5-11 közötti tartományban nem növelte a hatékonyságot.

A vas(II)-ftalocianin és a kobalt(II)-ftalocianin esetében azt a megállapítást tették infravörös spektroszkópia segítségével, hogy a kezdeti állapotban meglévő kettős oxidációs állapotú forma mellett megjelennek a katalizátorok hármas oxidációs állapotú formái is, amelyek viszonylag gyorsan képesek elbomlani. Ezt a reakcióelegy színének változása is jelzi, ami kékből barnába megy át. Infravörös spektroszkópiával nyomonkövetve a reakciót megfigyelték, hogy a poliklórozott ftalocianin-katalizátor *t*-BuOOH jelenlétében átalakul egy igen stabilis, akár több héten keresztül is aktívan katalizáló μ -oxo dimer formává (Cl₁₆(Pc)Fe^{III}-O-^{III}Fe(Pc)Cl₁₆). Nem volt megfigyelhető ez a jelenség viszont a peroxi-

klórbenzoesav oxidálószer használata esetén és ez az oxidálószer elég hamar tönkre is tette a katalizátort [49].

A korábbival megegyező reakciókörülmények között tetraszulfonált kobalt(II)-ftalocianin katalizátort is alkalmaztak [45] a vas(II)-ftalocianin helyett. Bár a konverziók ebben az esetben kisebbek voltak és ezért hosszabb reakcióidőt kellett alkalmazni (15 perc), de a 2,3,6-trimetilfenol (TMP) átalakítása viszonylag jó eredménnyel ment végbe. A legjobb eredményt az 1:300:600 [Co(Pc)TS]:TMP:KHSO₅ arány adta, amely 69%-os konverzióval és 72,6%-os szelektivitással adta a 2,3,6-trimetil-1,4-benzokinont (TMQ), illetve 18,4 %-os szelektivitással a 2,2',3,3',5,5'-hexametil-4,4'-difenolt (BP).

Angol kutatók használtak különböző polioxometallátokat, porfirineket és vas-, nikkel-, kobalt- és réz-ftalocianinokat [Cu(Pc)], melyeket katalizátorként a metil-izobutirát (MIB) oxidációjában alkalmaztak. Oxidálószerként oxigént használtak és két különböző körülmények között végrehajtott reakciósort teszteltek ezekkel a katalizátorokkal. Az alacsony hőmérsékleten (30-50 °C, 1bar O₂) kivitelezett reakciókban MIB oxidációját hajtották végre kooxidációval hozzáadva 5:1 molarányban izobutiraldehidet (IBA), ahol a vas és a kobalt tartalmú ftalocianinok és porfirinek voltak a leghatékonyabb katalizátorok. Az MIB konverziója 3-15 %-ig terjedt, és a metil-metakrilát gyártásához fontos cél végtermék, a metil-2-hidroxi-izobutirát (MHIB) szelektivitása is maximum 15 % volt. A magas hőmérsékletű (100–140 °C, 10 bar O₂), autoklávban végrehajtott reakciók esetében a reakciókban viszont a polioximetallátok bizonyultak a leghatékonyabbnak, bár itt is a legjobb esetben az MIB konverziója mindössze 19 % volt 24 %-os MHIB szelektivitással [50].

II.4. A heterogenizált fém-ftalocianinok alkalmazása oxidációs reakciókban

Az irodalomban számos olyan közlemény található, amelyekben a heterogenizált vas-ftalocianin felhasználási lehetőségeivel foglalkoznak. Az irodalmi példák nagy többségében zeolitokba bezárt komplexet készítenek a fenti katalizátorból. Ugyanakkor szükséges megemlíteni, hogy a vas-ftalocianin komplexek esetében, a homogén fázisban végrehajtott reakciók is nagy valószínűséggel a fel nem oldódott szemcsék felületén mennek végbe, köszönhetően a molekula igen rossz oldékonyságának. A heterogenizálás során az oldékonysági problémát kiküszöböljük, mivel a heterogenizált komplex molekuláris formában van jelen a zeolit belsejében [51].

Raja és Ratnasamy közleményeikben NA-X zeolitba beépített vas-, kobalt- és réz-ftalocianinokat használtak propán oxidálására propán-2-ollá, valamint benzol, toluol, fenol, anilin, anizol és rezorcin oxiklórozására és oxibrómozására. A heterogenizálást a zeolitszintézis módszerével oldották meg, azaz a különböző fém-ftalocianinok köré építették ki magát a zeolitot. A zeolit szintéziséhez többé-kevésbé a szokásos módot használták, örölt szilícium-dioxidot keverték össze adott arányban vízzel, nátrium-hidroxiddal és a kívánt fém-ftalocianinnal. Majd a fenti keverékhez egy újabb keveréket adtak, amely meghatározott arányban tartalmazott alumínium-izopropoxidot, nátrium-hidroxidot és vizet. A kapott zagyot kevertették 24 órán át szobahőmérsékleten, majd 90 °C-on 15 órán át. Ezután a folyadékból centrifugálással kiszűrték a szilárd kristályokat és szárították 24 órán át 90 °C-on, majd Soxhlet-extraktorban mosták acetonnal, piridinnel, acetonitrillel és végül újra acetonnal 72 órán keresztül. Végül a kész katalizátort vákuum alatt szárították 90 °C-on 15 órán át. Ezt követően röntgendiffrakcióval ellenőrizték a Na-X zeolit szerkezetének kialakulását és atomabszorpciós spektroszkópiával határozták meg a fémtartalmat [52,53].

Portugál kutatók vizsgálták a homogén és NaY zeolit belsejébe épített vas-, réz-, kobalt- és mangán-ftalocianinok [Mn(Pc)] katalitikus tulajdonságait a 2,6,6-trimetilbiciklo[3.1.1]heptán katalitikus oxidációjában. A zeolitba beépített komplexet belső ligandumszintézissel állították elő, azaz elsőként az adott fémet cserélték be a NaY zeolitba, oly módon, hogy a zeolitot a kívánt fém sójának oldatával 90 °C-on, 24 órán keresztül kevertették. Ezt követően szűrték és desztillált vízzel mosták az ioncserélt zeolitot, majd pedig olvadt állapotú ftálsav-dinitrillel kevertették 90 °C-on, 4 órán keresztül (fém:ftálsav-dinitril 1:8 arány). A terméket Soxhlet-extrakcióval tisztították acetonnal, majd dimetilformamiddal, illetve újra acetonnal a nem komplexálódott ligandum ill. az el nem reagált kiindulási anyag eltávolítására. Végül NaCl-dal ioncserét hajtottak végre az el nem reagált fémionok eltávolítására. Az előállítást követően a heterogenizált katalizátorokat különböző szerkezetvizsgálati módszerekkel jellemezték.

Az oxidációs reakcióban azt tapasztalták, hogy a homogén közegű reakció során a komplexek aktivitási sorrendje $Mn(Pc) > Fe(Pc) > Co(Pc) > Cu(Pc)$ volt. Főtermékként a kiindulási molekula hidroperoxidját kapták, a melléktermék pedig a 2-pinanol volt (a vas-ftalocianinnál ez volt az egyedüli termék). A heterogenizált komplexek esetében viszont az aktivitási sorrend fordított volt, azaz $Mn(Pc) < Fe(Pc) < Co(Pc) < Cu(Pc)$. A főtermék minden esetben a kiindulási molekula hidroperoxidja volt. Az alkalmazott oldószer az aceton és a *terc*-butil-alkohol 9:1 arányú elegy volt, az oxidálószerként pedig a *terc*-butil-hidroperoxidot használták, a reakció 20 °C-on és atmoszférikus nyomáson ment végbe [54].

Vas-(tetra-*t*-butil)-ftalocianin komplexet heterogenizáltak japán kutatók NaY zeolitba történő beépítés módszerével. Az ioncseréhez $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$ használtak vasforrásként, a ligandumot pedig a 4-*t*-butilftálsav-dinitrilből építették ki. Hasonló módon heterogenizálták a szubsztituálatlan vas-ftalocianin komplexet is és mindkét heterogenizált mintát spektroszkópiai módszerekkel jellemezték. A két minta spektroszkópiai jellemzésének összehasonlításakor azt tapasztalták, hogy a *terc*-butil származék lényegesen torzultabb állapotban helyezkedik el, mint az eredeti vas-ftalocianin a zeolit belsejében. A spektroszkópiai jellemzéssel teljesen összhangban volt a katalizátorok katalitikus aktivitása, ugyanis a hexán terminális hidroxilezésében és a sztilbének epoxidálásában jodozil-benzol jelenlétében a $\text{Fe}(\text{Pc})(t\text{-Bu})_4/\text{NaY}$ származék magasabb katalitikus aktivitást és szelektivitást mutatott [55].

Egy iráni kutatócsoport a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ üregeibe bezárt fém-ftalocianinokat állított elő. Az előállítás során vizes ammónium-hidroxid oldatot csepegtettek alumínium-nitrát oldatához, szobahőmérsékleten, a 6-os pH szint eléréséig. Az ekkor kialakuló géltszűrték és mosták desztillált vízzel. A gélhez adták hozzá a kívánt fém sóját, a ftálsav-dinitril, a karbamidot és katalitikus mennyiségű ammónium-heptamolibdátot tartalmazó keveréket és ezt kevertették, majd pedig 1 napra 110 °C-ra melegített szárítószekrénybe helyezték. A 24 óra letelte után 4 órán át 550 °C-on tartották, melyet 2°C/perces hőmérsékletemelkedési sebességgel értek el. A kész termékeket XRD, UV-Vis és IR spektroszkópiás módszerekkel vizsgálták.

Az így előállított $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ üregeibe beépített kobalt-, vas- és mangán-ftalocianinokat a ciklohexán gázfázisú oxidációs reakciójában alkalmazták. A komplexeket alkotó fémek hatását tanulmányozták a reakció konverziójára és szelektivitására, különböző hőmérsékleteken és különböző gázáramlási sebességek mellett. Vizsgálataik során a következő aktivitási sorrendet állították fel: $\text{Co}(\text{Pc})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Fe}(\text{Pc})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Mn}(\text{Pc})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. A legjobb eredményt 10 %-os $\text{Co}(\text{Pc})$ tartalommal érték el, 1 atmoszféra nyomáson, 340 °C-on, ahol is a konverzió 32,6 % volt. A fő termékek a ciklohexén, a ciklohexanon és a ciklohexanol voltak, de ezen termékek mellett számos más vegyületet is azonosítottak, mint például ciklohexadiént valamint különböző aldehideket és alkoholokat. A hőmérséklet változása is hatással volt a konverzióra, nevezetesen 340 °C-ig növekedett a konverzió és a szelektivitás is, majd ezt követően, csökkenni kezdtek az értékek [56].

Szintén iráni kutatók mezopórusos MCM-41 és MCM-48 szilícium-dioxid belsejébe zártak be szulfonált vas-ftalocianin komplexet. Az előállítás során a szilícium-dioxidot (1g) szuszpendálták 50 ml toluolba és 1 órán át kevertették. Ezt követően 1,6 g 3-amino-propil-trietoxiszilánt adtak hozzá és az elegyet 2 órán keresztül refluxálták. A szilárd anyagot

szűrték, mosták és szárították, majd a szulfonált vas-ftalocianin vizes oldatába (40 mg Fe(Pc)/TS 20 ml vízben) szuszpendálták. A szilícium-dioxidhoz kapcsolódó aminocsoport és a vas-ftalocianin szulfocsoportja erős kémiai kötést alakít ki. A szuszpenziót egy éjszakán át kevertették, majd a szilárd anyagot szűrték, desztillált vízzel mosták és szobahőmérsékleten szárították. A heterogenizált katalizátort elemanalízissel, XRD, UV-VIS és IR spektroszkópiai módszerekkel jellemezték.

A heterogenizálást követően a szulfonált Fe(Pc) katalizátort a sztírol oxidációjában alkalmazták. Oldószerként víz és metanol 1:1 arányú elegyét, oxidálószerként pedig a *tert*-butil-hidroperoxidot használták. Az egyes katalizátorok összehasonlításakor azt tapasztalták, hogy az MCM-48 hordozóra felvitt katalizátor a legaktívabb, és ezt a tapasztalatot a hordozó szerkezetével magyarázták. Végeztek leoldódási vizsgálatokat is, amely során a leszűrt reakcióelegyből nem tudtak kimutatni UV-VIS spektrofotométerrel homogén komplexet, ennek ellenére az újrafelhasználáskor a rögzített komplexek katalitikus aktivitása csökkent [57].

Egy kínai kutatócsoport a kobalt-ftalocianin egy triazinszármazékát használta a 4-nitrofenol vizes közegben történő oxidatív lebontására. Az adott katalizátor homogén körülmények között nem volt igazán hatékony, viszont aktivált szénszálakra (ACF= activated carbon fiber) való rögzítéssel (Co(Pc)/ACF) figyelemreméltó eredményeket produkált hidrogén-peroxid oxidálószer jelenlétében, eltávolítva az oldatból a 4-nitrofenol 97 %-át. Megfigyelték, hogy a rendszer oxidálószer nélkül is adszorbeálja a 4-nitrofenol 67 %-át a vizes oldatából, és azt hidrogén-peroxid segítségével regenerálni lehetett. A hőmérséklet hatásának vizsgálatokor azt tapasztalták, hogy a hőmérséklet növekedésével a konverziók csökkennek a Co(Pc)/ACF/H₂O₂ rendszerben, de mindinkább nagyobb csökkenést mutattak ki a Co(Pc)/ACF által okozott adszorpcióval való eltávolításnak a sikerességére. A hőmérséklet mellett a pH hatását is vizsgálták oxidálószerrel ill. az oxidálószer nélküli adszorpcióra, és azt tapasztalták, hogy a pH növelése mindkét esetben csökkentette a konverziót, bár a hőmérséklet hatásának megfelelően itt is az adszorpció útra gyakorolt nagyobb csökkentő hatást (2.1. táblázat). Ez valószínű az emelkedő pH-val növekvő 4-nitrofenol disszociált formájának a mennyisége okozhatta.

2.1. táblázat: A Co-Pc/ACF és a Co-Pc/ACF/ H₂O₂ katalitikus aktivitása a 4-nitrofenol oxidációjában, különböző pH értékeken

pH	3,15	6,84	11,12
Co-Pc/ ACF	97,4 %	66,5 %	37,2 %
CoPc/ ACF/ H ₂ O ₂	99,9 %	97,1 %	82,3 %

A termékanalízist GC-MS segítségével végezték és főtermékként a maleinsavat és a borostyánkősav azonosították. [58].

Szintén kínai kutatók MgO/Al₂O₃-ra illetve a NiO/MgO/Al₂O₃-ra rögzített szulfonált Co(Pc) katalizátort állítottak elő és a heterogenizált katalizátort az etántiol oxidatív bontásában alkalmazták. A heterogenizált katalizátorok előállításánál szisztematikusan változtatták a Mg/Al molarányt és azt tapasztalták, hogy a molarány változásával változott a konverzió is. Amikor a Mg/Al=1 volt, 5 perc után a konverzió 58,6 % volt szoba-hőmérsékleten és atmoszférikus nyomáson, míg Mg/Al=12 aránynál ugyanebben az időben a konverzió már 96,8 % volt. A konverzió növekedését a Mg/Al molarány növekedésével a felületen található bázikus helyek számának növekedésével értelmezték. Hasonlóan a konverzió növekedését okozta a NiO hozzáadása egy Mg/Al=3 molarányú katalizátorhoz, amennyiben a hozzáadott mennyiség 5-15 m/m% között volt, megnőtt a katalizátor élettartama és a konverzió is, a kezdeti 75 %-ról közel 100 %-ra. A 15 m/m% elérése után azonban további NiO hozzáadása már csökkentette a katalizátor aktivitását [59].

Kobalt-, a réz- és a vas-ftalocianinokat és származékaikat építettek be különböző zeolitokba indiai kutatók és az előállított katalizátorokat a propán propán-2-ollá történő oxidációjában alkalmazták. Oxidálószerként *terc*-butil-hidroperoxidot használtak. A kobalt-ftalocianinnal 2%-os konverziót értek el, míg a poliklórozott származék alkalmazásakor ez az érték 7,7 % volt. Ez utóbbi katalizátor Na-X zeolitba történő beépítésével tovább nőtt a konverzió (36 %-ra) . A szubsztituátlan réz-ftalocianin 0,6 %-os konverziót mutatott, míg a poliklórozott származéka 5%-ot és a klórozott származék Na-X zeolitba történő beépítésével a konverzió 17 %-ra nőtt meg. A vas-ftalocianin poliklórozott származéka 4,8 %-os konverziót produkált, míg ennek Na-X zeolitba történő beépítése után ez az érték 13,5%-ra nőtt. Vizsgálták a katalizátor kioldódását is a hordozóból úgy, hogy 5 óra után kiszűrték a katalizátort és folytatták a reakciót, de a konverzióértékek nem növekedtek tovább, tehát nem maradt leoldott katalizátor a reakcióelegyben [52].

Különböző zeolitok üregeibe beépített réz-, kobalt- és vas-ftalocianinokat egy indiai kutatócsoport és a fenti komplexek származékait használta katalizátorként a benzol, a toluol, a fenol, az anilin, az anizol és a rezorcín oxiklórozására és oxibrómozására. Halogénforrásként hidrogén-kloridot, valamint alkáli-kloridokat és -bromidokat használtak, az oxidálószer pedig hidrogén-peroxid és molekuláris oxigén volt. A szubsztituálatlan ftalocianionoknál aktívabbak voltak a klórral és a nitrocsoporttal szubsztituált származékok, de igazán magas TOF értékeket, ezeknek a származékoknak a zeolitokba történő beépítésével értek el. Megfigyelték az oxihalogenizációt is, mind az aromás gyűrűknél, mind pedig az oldalláncokon. Az aromás gyűrű oxidációját nem tapasztalták, viszont az oldalláncok oxidálódtak alkoholokká, ketonokká és savakká, mind a hidrogén-peroxid, mind pedig a molekuláris oxigén alkalmazásakor [53].

Raja és kutatócsoportja épített ZSM-5 zeolit belsejébe poliklórozott réz-ftalocianint $\text{Cu}(\text{Cl}_{16}\text{Pc})$ és vizsgálta a fenol oxidációs reakcióját hidrogén-peroxid oxidálószerrel 80 °C-on, 20 órás reakcióidővel. Főtermékként a pirokatechint és a hidrokinont azonosították és a fenolra nézve kiváló konverziót és magas szelektivitásokat értek el [60].

Indiai kutatók a fenol és a 4-amino-antipirin kooxidációját hajtották végre különböző központi fémmel rendelkező szulfonált ftalocianinokkal, ahol is az oxidálószer hidrogén-peroxid volt. Az így kapott végtermék az antipirin-kinonimin nevű festék. A különböző ftalocianinok katalitikus aktivitási sorrendje a következő: $\text{Mn}(\text{Pc})\text{TS} > \text{Fe}(\text{Pc})\text{TS} > \text{Zn}(\text{Pc})\text{TS} > \text{Cu}(\text{Pc})\text{TS} > \text{Ni}(\text{Pc})\text{TS}$. A reakció pH függését is vizsgálták és legjobb konverziókat bázikus közegben, 9-es pH alkalmazásával kapták [61].

II.5. Fotokatalitikus oxidációk

A fém-ftalocianinok közül azok, amelyek lezárt héjjal rendelkező központi fématomot tartalmaznak (Al^{3+} , Si^{4+} , Zn^{2+}) fotokatalitikusan aktívak [62]. Ilyen komplexek képesek arra, hogy az alapállapotú oxigént [triplett ($^3\text{O}_2$)], gerjesztett állapotba [szingulett ($^1\text{O}_2$)] hozzák. Az oxigénnek két gerjesztett szingulett állapota is van, ezek közül azonban a magasabb energiaszintű állapot élettartama nagyon kicsi, ezért katalitikus reakciókban nem is vesz részt. Így aztán az $^1\text{O}_2$ jelölés szokásosan az alacsonyabb energiaszintű szingulett állapotot jelöli. Az alacsonyabb energiaszintű szingulett oxigén közvetlen dezaktiválódása, azaz a szingulett - tripllett átmenet tiltott, ezért viszonylag nagy az élettartama. Mivel a tripllett-szingulett átmenet is tiltott, közvetlen gerjesztéssel általában nem képződik szingulett oxigén. A csak részlegesen feltöltött *d*-pályával rendelkező fémionokat (Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+}) tartalmazó fém-

ftalocianinoknál a gerjesztett állapot hirtelen kioltása megy végbe, így ezek nem képesek szingulett oxigén képzésére [63-68].

Sokkal gyakoribbak azok az átalakulások, amelyek során közvetett úton, fotoszenzibilizáció (fényérzékenyítés) révén keletkezik a szingulett oxigén. Ehhez szükség van egy gerjeszthető molekulára, a megfelelő hullámhosszúságú fényre és oxigénre. Ilyen folyamat például az is, amelynek során egy gerjesztett állapotú fém-ftalocianin és egy alapállapotú molekuláris oxigén között megy végbe ez az energiaátadással járó reakció. A szingulett oxigén az energiatöbbletét különösen folyadékfázisban tudja könnyen leadni, ezért ilyen körülmények között nagyon reakcióképes oxidáló reagensként viselkedik.

A szingulett oxigén egyik nagyon fontos alkalmazási területe a fotodinamikus terápia (PDT). A fototerápia gyógyításban való alkalmazásának két lehetséges módja van. Az egyik az, amikor látható, vagy ahhoz közeli hullámhosszúságú fényvel, fényérzékenyítő vegyület nélkül, közvetlenül történik a kezelés (újszülöttkori sárgaság). A másik lehetőség, amelyet a rákos betegségek esetében alkalmaznak, amikor egy fényérzékenyítő vegyületet juttatnak a kóros szövetekbe. Ezután látható fényvel besugározzák, és a keletkező szingulett oxigént alkalmazzák terápiás célokra [69-73].

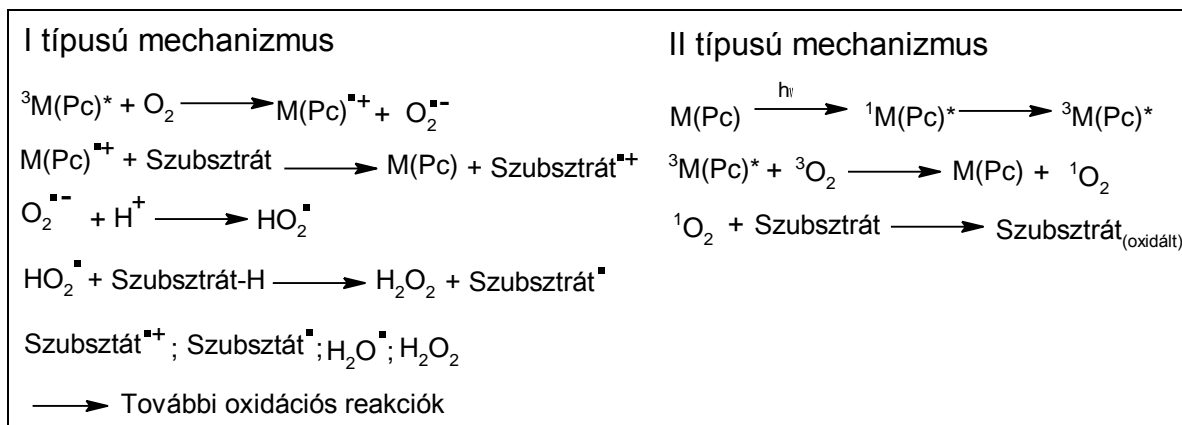
A jelenleg alkalmazható fényérzékenyítő vegyületek valamennyien porfirin-származékok. Alkalmazásukra természetesen csak azért kerülhet sor, mert a fenti vegyületek az egészségre ártalmatlanok [74-76].

Mivel a fotodinamikus terápiában a porfirin-származékok reaktívak, az analóg szerkezetű fém-ftalocianinok is alkalmas fényérzékenyítő vegyületek lehetnek. Német kutatók vizsgálták a fenol és klórozott származékainak fotokatalitikus oxidációs reakcióit, vizes közegben. Fényérzékenyítő vegyületként a tetraszulfonált alumínium-ftalocianint [Al(Pc)] és cink-ftalocianint [Zn(Pc)] használták, amelyeket látható fényvel sugároztak be, 25 °C-on. Az alkalmazott katalizátorok hatékonyságát az oxigén fogyás meghatározásával jellemezték. Azt tapasztalták, hogy a Zn(Pc)TS katalitikus aktivitása kicsi volt, amit a katalizátor aggregációjának tulajdonítottak, amelyet bizonyított is az aggregációt csökkentő ellentétes töltésű detergensok hozzáadása után a jelentősen megnövekedő aktivitás.

Az Al(Pc)TS viszont pH=13 esetén monomer formában van jelen, és így jelentős katalitikus aktivitást mutat. A pH csökkenése negatív hatással van az aktivitásra, mert pH=7 körül már megkezdődik az aggregátumok képződése.

A reakció lefolyására kétféle reakcióutat tételeznek fel (2.10. ábra). Az I típusú mechanizmusnál egy fotoindukált elektrontranszfer folyamatnak köszönhetően gyökök képződnek, és ezek a felelősek az oxidatív degradációért. A fentebb már említett, II. típusú

mechanizmus során az alapállapotú oxigénből az igen reaktív szingulett oxigén képződik, majd ez végzi az oxidációt [77-78].



2.10. ábra: A feltételezett mechanizmusok a fenol fotokatalitikus oxidációjánál

Cseh kutatócsoport vizsgálta az Al és Zn központi fémmel rendelkező szulfonált ftalocianinok fotokatalitikus aktivitását a 4-klórfenol vizes oldatában végrehajtott oxidációs reakciójában. A reakciót két hullámhossz-tartományban végezték, a látható fény tartományban (500- 700 nm) és az UV tartományban (400 nm alatt). Vizsgálataik során azt tapasztalták, hogy az Al(Pc)TS sokkal hatékonyabb volt, mint a Zn(Pc)TS. Vizsgálták a kvantumhozam nagyságát, amely az UV tartományban mindkét katalizátor esetében magasabb volt, mint a látható fény tartományában.

A pH többféle módon is befolyásolni tudta a reakciót. Egyrészt azzal, hogy semleges vagy enyhén lúgos közegben a katalizátorrészesecskék aggregálódni kezdenek, és ennek a folyamatnak csökkentenie kellene a reakció sebességét. A tapasztalat szerint azonban ilyen körülmények között könnyebben megy végbe a 4-klórfenol oxidációja, mivel a bázikus közegben átalakul fenoláttá, és így csökken a reakció redoxipotenciálja. Bázikusabb körülmények között (pH=10 felett) a 4-klórfenol oxidációja lépésenként, különböző közti-termékeken keresztül valósul meg. Ennél a reakciónál 1,4-benzokinon is képződött (egyensúlyban a hidrokinonnal), majd a további oxidáció hatására megjelent a maleinsav és a fumársav, ezért nátrium-hidroxidra volt szükség a pH szinten tartására [64].

A későbbiekben megvizsgálták az oldószer hatását is a hatékonyságot igencsak negatívan befolyásoló aggregációra, amely a leginkább a szulfonált Zn(Pc)-ra volt jellemző. Viszont ha a reakciót 1:1 arányú víz-etanol elegyében végezték, a Zn(Pc)TS is monomer formában volt jelen a rendszerben, és ezáltal aktivitása is jelentősen megnövekedett.

Vizsgálták különböző hullámhosszakon a kvantumhozamot, és a legmagasabb értéket 670 nm-en kapták. A Zn(Pc)TS kvantumhozama alkohol-víz elegyben jelentősen nagyobb volt, mint vízben. Deuterált vízben is sokkal nagyobb kvantumhozamokat kaptak, mivel a szingulett oxigén élettartama többszörösére nő az ilyen oldószerekben [65].

II.6. Fém-ftalocináninok alkalmazása reduktív reakciókban

A heterogenizált fém-ftalocináninokat elsősorban oxidációs reakciókban alkalmazták, de reduktívra is képesek.

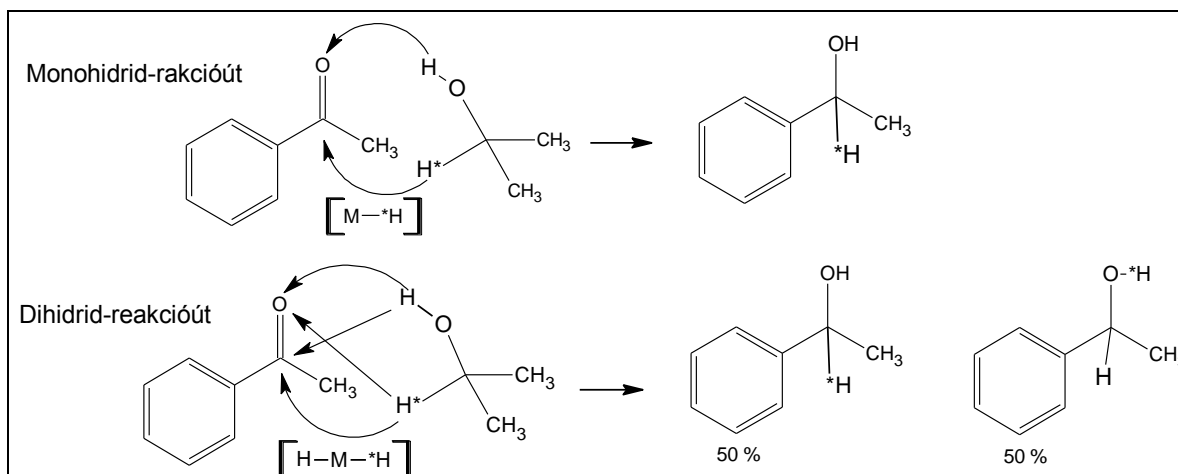
Nikkel, kobalt és vas központi fématomot tartalmazó ftalocináninokat építettek be Na-Y zeolit nagyüregébe orosz kutatók, akik a nitrogén-monoxidot redukálták molekuláris hidrogénnel és szén-monoxiddal. A NO konverziója Ni(Pc)/Y alkalmazásakor 22 % volt hidrogéngázzal történő redukció során, míg a Co(Pc)/Y közel 100 %-os, a Fe(Pc)/Y pedig 68 %-os konverziót eredményezett 275 °C-on azonos idő alatt. A reakció főtermékeként a dinitrogén-oxidot, az elemi nitrogént és az ammóniát azonosították. A Ni(Pc)/Y 90 %-ban ammóniát eredményezett, és csak 5-5 %-ban a másik két terméket, míg a Co(Pc)/Y 56%-ban ammóniát, 25 %-ban nitrogént és 19%-ban N₂O-ot. A Fe(Pc)/Y katalizátorral kapott értékeknél nem az ammónia volt a főtermék, mint az előző kettőnél, ugyanis itt az ammónia 18%, a nitrogén 34%, a N₂O pedig 48%-os szelektivitással keletkezett. A CO-val történő redukáláskor a Ni(Pc)/Y 9%-át, a Co(Pc)/Y 66 %-át, a Fe(Pc)/Y 31 %-át alakította át a kezdeti NO-nak. A szelektivitások a Ni(Pc)/Y esetében 40% N₂O és 60% nitrogén, a Co(Pc)/Y alkalmazásakor 80% N₂O és 20% nitrogén, a Fe(Pc)/Y használatakor 65% N₂O és 35 % nitrogén volt [19].

Az alkének katalitikus hidrogénezése dihidrogénnel, alkalmas fémkatalizátorok jelenlétében, jól ismert reakció a kémiában. Hasonló hidrogénezési reakcióval az aldehidek és a ketonok karbonilcsoportjai is hidrogénezhetők. Ez utóbbi esetben azonban lehetőség van arra is, hogy a hidrogénforrás ne a dihidrogén, hanem egy arra alkalmas molekula legyen. Egy ilyen reakció azért is előnyös egy szokásos szerves szintetikus laboratórium számára, mert elkerülhetővé teszi a dihidrogén tárolásához szükséges nagynyomású berendezések alkalmazását. A reakció során egy alkalmas fémkatalizátor hatására hidrogén megy át egyik molekuláról a másikra, ezért az átalakulást katalitikus transzferhidrogénezésnek (CTH) nevezik [79].

Hidrogénforrásként telítetlen szénhidrogéneket, primer és szekunder alkoholokat, valamint a hangyasavat és sóit szokás a leggyakrabban alkalmazni [80,81]. A katalitikus

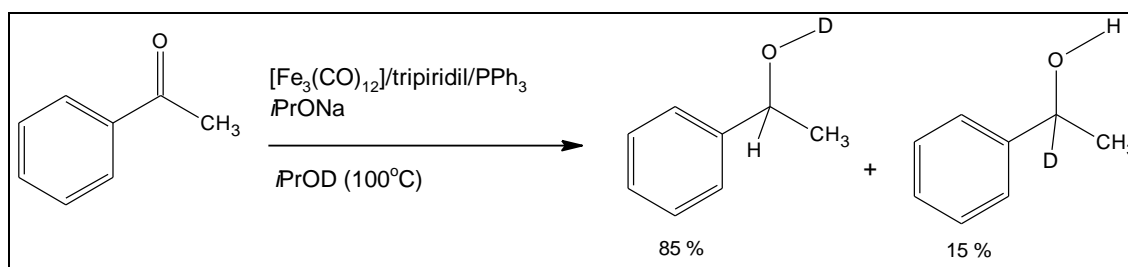
transzferhidrogénezés katalizátorai a Ru-t, a Rh-t és az Ir-t tartalmazó komplexek. Ez utóbbi fémek azonban meglehetősen drágák, ezért fontos kutatási irány olyan olcsó katalizátorok kifejlesztése, amelyek kellő aktivitással képesek a hidrogéntranszfert megvalósítani. Kézenfekvőnek tűnik vastartalmú katalizátorok vizsgálata e célból, annál is inkább, mert ilyen katalizátorokat már alkalmaztak olefinok polimerizációs reakcióiban, keresztkapcsolási reakciókban, illetve nitrovegyületek redukciójában [82]. Ha megfelelő aktivitást mutatnak a transzferhidrogénezési reakciókban is, olcsóságuk miatt kiszoríthatják a drága átmeneti fémeket.

Beller és munkatársai használtak aromás és alifás ketonok katalitikus transzferhidrogénezésére vastartalmú katalizátorokat, és e katalizátorok előállításánál számos vasforrás kipróbálása után a $\text{Fe}_3\text{CO}_{12}$ és a FeCl_2 bizonyult a leghatékonyabbnak. Különböző ligandumokat alkalmazva képeztek komplexeket és a legjobb eredményeket 2,6-bis(2-piridil)piridin (tripiridil) és trifenilfoszfán ligandumok, 1:1 arányával érték el, számos foszfor- és nitrogéntartalmú ligandum tesztelése után. A katalizátort *in situ* állították elő a szubsztrátum reakcióelegyhez adása előtt. A hidrogénforrásként propán-2-olt használtak, a bázisok közül pedig a nátrium-izopropilát és a nátrium-*tert*-butilát volt a leghatékonyabb. A transzferhidrogénezések során gyakran használt bázisok, mint például a KOH vagy a NaOH, igen gyenge aktivitást mutattak ebben a reakcióban. Az optimális körülmények kidolgozását követően 10 különböző aromás és alifás aldehidet tesztelték a $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]/\text{tripiridil}/\text{PPh}_3$ és $\text{FeCl}_2/\text{tripiridil}/\text{PPh}_3$ rendszereket, 7 órás reakcióidővel, 100 °C hőmérsékleten. A különböző acetofenon-származékoknál a megfelelő alkoholok hozamai igen magasak voltak (92-99 %) kivéve a *para*-helyzetben elektronküldő szubsztituentet tartalmazó származékokat (75-83 %). A karbonilcsoporthoz képest α -helyzetben klóratomot tartalmazó acetofenon-származéknál a katalitikus rendszer dezaktiválódása volt megfigyelhető. Alifás ketonok esetében is igen magas hozamokat értek el a megfelelő alkoholokra (95-99 %). A 2.11. ábra felső részén látható az acetofenon átmenetifém (Ru, Rh, Ir) komplexekkel katalizált transzferhidrogénezésének feltételezett monohidrid-reakcióútja, az alsó részén pedig a dihidrid-reakcióútja.



2.11. ábra: Az acetofenon transzfer-hidrogénezésének monohidrid- és dihidrid-reakcióútjai

A deutériumtartalmú alkoholokkal és az in situ vaskomplexekkel végzett vizsgálatok azt mutatták, hogy a reakció során elsősorban a monohidrides reakcióúton keletkező termékek képződnek (2.12. ábra) habár 15%-ban a dihidrid-mechanizmusra jellemző termék is megtalálható volt [83].



2.12. ábra: Az acetofenon transzfer-hidrogénezésének termékei $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ /tripiridil/ PPh_3 katalitikus rendszerrel, $i\text{PrOD}$ oldószerben

Ugyanez a kutatócsoport vizsgálta a ketiminek enantioszelektív transzfer-hidrogénezését is különböző ligandumokkal kialakított vaskomplexek jelenlétében. Oldószerként, és egyben hidrogénforrásként, propán-2-olt, míg bázisként KOH -ot használtak 5 mol%-os mennyiségben. A reakcióidő 30 perc, a reakció hőmérséklete pedig 45°C volt. Vizsgálataik során aromás, heteroaromás és ciklikus imineket hidrogéneztek és magas, 98 %-os hozamokat és több mint 98 %-os enantioszelektivitást értek el [84].

Aromás és alifás ketonok enantioszelektív transzferhidrogénezését tanulmányozta egy kanadai kutatócsoport is, vas(II)-karbonil vegyületekből előállított királis diimino-difoszfán ligandumokat tartalmazó katalizátorokkal. A legmagasabb enantioszelektivitást a *transz*- $[\text{Fe}(\text{NCMe})(\text{CO})(\text{P-N-N-P})][\text{BF}_4]_2$ katalizátor alkalmazásával érték el, a katalizátor diimino-difoszfín-ligandumát (1*R*,2*R*)-1,2-difeniletán-1,2-diaminnal módosították. Az oldószer és

egyben a hidrogénforrás is propán-2-ol volt, bázisként pedig kálium-*terc*-butilátot (KOtBu) használtak. A reakció 15 vagy 30 percig tartott, 24°C hőmérsékleten. Az alkalmazott katalizátor:bázis:szubsztrátum arány 1:8:600 és 1:8:200 volt, a vizsgált ketontól függően. Eredményeik azt mutatták, hogy a fenti katalitikus rendszerrel 2600 h⁻¹ TOF értéket értek el miközben az enantioszelektivitás meghaladta a 96 %-ot [85].

Morris és Mikhailine ugyanígy különböző diimino-difoszfán ligandumokat tartalmazó vas(II)-komplexeket alkalmaztak az acetofenon enantioszelektív transzferhidrogénezésében 1-feniletanollá. Redukáló ágensként propán-2-olt, bázisként pedig a kálium-*terc*-butilátot használtak, az alkalmazott reakció hőmérséklet pedig 28-30 °C volt. Prekatalizátorként *transz*-[Fe(Br)(CO)(PPh₂CH₂CH=NCHRCHRN=CHCH₂PPh₂)]BPh₄ alkalmaztak, amelyet négy diaminnal módosítottak: (1*R*,2*R*)-ciklohexán-1,2-diamin (a), (1*R*,2*R*)-1,2-difeniletán-1,2-diamin (b), (1*R*,2*R*)-1,2-di(4-metoxifenil)etán-1,2-diamin (c), és az etiléndiamin (d). A reakciók TOF értékeit összehasonlítva arra a következtetésre jutottak, hogy a katalizátorok aktivitása a diamin szubsztituensek nagyságával növekszik (**d** < **a** < **b** = **c** = **e** sorrendben). A reakciók során mintegy 80%-os konverziókat és 82%-nál magasabb enantioszelektivitást értek el [86].

Dél-afrikai kutatók használtak különböző ferrocenil-imidazolium sókat acetofenon transzferhidrogénezésére 82°C-on, 12 órás reakcióidővel. Az alkalmazott bázisok közül a KOH bizonyult a legjobbnak, míg a kálium-*terc*-butiláttal és a trietil-aminnal mérsékelt eredményeket értek el [87].

Morris és munkatársai korábbi vizsgálataik alapján kifejlesztettek egy új típusú diimino-difoszfán alapvázú komplexet, amely hatékony volt az acetofenon enantioszelektív transzferhidrogénezési reakciójában. A bázis kálium *terc*-butilát volt, a reakció hőmérséklete pedig 19-41 °C-ig változott. A fenti körülmények között mintegy TOF 55000 h⁻¹ értéket értek el, 82%-os enantioszelektivitással [88]. A mechanizmus részletesebb tanulmányozása során vizsgálták a diimino-difoszfán komplexnek az acetofenon katalitikus transzferhidrogénezése közben kialakuló intermedierjeit spektroszkópai módszerekkel. Számos komplexet azonosítottak, a kimutatott komplexek azonban nem voltak aktívak a transzferhidrogénezésben [89].

Beller és munkatársai terminális alkinek részleges transzferhidrogénezését végezték vastartalmú katalizátor jelenlétében. A katalizátor in situ készült, Fe(BF₄)₂*6H₂O és tetraphos ((tris(2-difenilfoszfanoetil)foszfán) 1:1 arányú elegyéből, különböző oldószerekben, amelyek közül a THF bizonyult a legjobbnak. A hidrogénforrásként hangyasavat használtak, a reakció bázis nélkül ment végbe 40 °C-on, 5 órás reakcióidővel. Számos fenilacetilén-származékot

teszteltek 0,75-2 mol%-os katalizátor koncentráció mellett, a fenti reakciókörülmények között, és az összes feltüntetett esetben > 99 %-os konverziót értek el > 96 %-os szelektivitás mellett. Ugyanilyen reakciókörülmények között alifás és heteroaromás alkineket is vizsgáltak, amelyek során a nitrogén atomot tartalmazó 3-etenilpiridin kivételével szintén > 99 % feletti konverziókat értek el. Az 1-etenilciklohexénnel végzett szelektivitási vizsgálatokban > 99 %-ban diént kaptak. A mechanizmust tekintve a hidrogénezést az $[\text{FeF}(\text{PP}_3)]^+$ aktív ágens végzi a hangyasav protonjait felvéve, és az így keletkezett $[\text{FeF}(\text{H}_2)(\text{PP}_3)]^+$ -hoz kordinál az alkin, és megy végbe a folyamat [90].

Szintén Beller és munkatársai voltak akik, egy, az aldehidek katalitikus transzferhidrogénezésre alkalmas eljárást fejlesztettek ki. A katalizátort itt is in situ állították elő, $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ és tetraphos elegyből. Az optimalizálások során a legjobb oldószernek a THF bizonyult, az alkalmazott hőmérséklet 60 °C, a reakcióidő pedig 2 óra volt. Hidrogénforrásként pedig a 0,5 mmol szubsztráthoz viszonyított 1,1 ekvivalens mennyiségű hangyasavat használtak. Az alapvegyület a fahéjaldehid volt, mellyel az optimalizálási folyamatokat végezték, s ezután kipróbáltak számos α, β -telítetlen aldehidet, amelyek > 99 %-os konverzióval és > 99 %-os szelektivitással alakultak a megfelelő telítetlen alkohollá. A funkciós csoportok hatását különböző benzaldehid-származékokon vizsgálták és itt is kitűnő eredményeket értek el mind a konverziók, mind a szelektivitások terén. Végezetül heteroaromás és alifás aldehideket is teszteltek, melyekkel szintén kiváló eredményeket értek el [91].

Ugyanez a kutatócsoport különbözőképp szubsztituált ketonok katalitikus transzferhidrogénezését vizsgálták in situ módon előállított vas-porfirin katalizátorokkal. A reakció optimalizálása során számos bázist kipróbáltak és a nátrium-izopropilátot találták a legalkalmasabbnak. A reakció hőmérséklete 100 °C, az oldószer pedig propán-2-ol volt, a reakcióidő pedig 7 óra. Az optimalizálások után $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ vasforrásból, és 2 különbözőféleképpen szubsztituált porfirinből előállított katalizátorral végezték el a ketonok transzferhidrogénezését. Vizsgálataik szerint az acetofenonból 93-94 %-os hozammal képződött az 1-feniletanol, míg a 2-metoxiacetofenonból az 1-(2-metoxifenil)etán-1-ol > 99 %-os hozammal keletkezett mindkét katalizátor esetében [92].

Az α -szubsztituált ketonok transzferhidrogénezésekor vas-porfirin katalizátort alkalmaztak és az optimális reakció körülmények kidolgozásához a 2-metoxiacetofenon kiindulási anyagot használták. A vasforrások közül a FeCl_2 -t választották, amellyel > 99 %-os hozamot értek el. A vas-klorid még ligandum nélkül is aktív volt, mintegy 37%-os hozamot mutatott. Az alkalmazott bázisok közül, 50 mol %-ban felhasználva mindegyik > 99 %-os hozamot

biztosított (NaOH, KOH, KO^tBu, NaOⁱPr, NaO^tBu, K₂CO₃), de a további vizsgálatokban NaOH-ot használtak. A reakcióhőmérséklet optimalizálásakor 60-100 °C között érték el a legjobb eredményeket, de a további vizsgálataik során 100 °C-ot alkalmaztak. A porfirinek vizsgálatai során az összes alkalmazott ligandum kitűnő eredményeket mutatott 0,5 mol%-os katalizátor:szubsztrátum arány mellett, viszont a 0,01 mol%-os aránynál az 5,10,15,20-tetrakisz(4-klórfenil)porfirin biztosította a legnagyobb hozamokat és TOF értékeket is. A fent leírt optimalizálásokkal propán-2-ol oldószerben, 100°C-on, 2 órás reakcióidővel, FeCl₂ és 5,10,15,20-tetrakisz(4-klórfenil)porfirin 1:1 arányú katalizátorral, NaOH bázissal és 1:4:200 katalizátor:bázis:szubsztrátum arány mellett elvégezték különböző α -szubsztituált ketonok transzferhidrogénezését és kiváló hozamokkal kapták a megfelelő alkoholokat [93].

III. Kísérleti rész

III.1. A katalizátorok előállítása

Az általunk használt fémtartalmú ftalocianinokat kétféle módszerrel állítottuk elő. Az egyik esetben oldószert használtunk a reakciókhoz, míg a másik esetben oldószer nélkül ment végbe a reakció.

1.1. Előállítás oldószerekben

Az ilyen típusú előállítási reakciókhoz háromféle oldószert használtunk, nevezetesen az oktán-1-olt, a nitrobenzolt vagy kinolint.

1.1.1. Reakció oktán-1-olban

Ennek a módszernek az előnye az, hogy jó hozammal állítható elő vele a legtöbb, a munkám során is használt fém-ftalocianin (cink-ftalocianin (Zn(Pc)), nikkelt-ftalocianin (Ni(Pc)), vas-ftalocianin (Fe(Pc))). Háromnyakú gömblombikba 25 ml etanolt öntöttünk, majd hozzáadtuk a megfelelő fém kloridját (0,041 mol, vas(II)-ftalocianin esetében a $\text{FeCl}_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$ ~8,15 g), majd pedig annyi ftálsav-dinitrilt (0,164 mol, 21 g), hogy 1:4 legyen a fém-klorid és a ftálsav-dinitril mólaránya, végül pedig hozzáadtunk 12 ml Na- metilát telített oldatát. Mágneses keverővel elkezdtük az elegyet kevertetni, és addig melegítettük, míg az összes metanol-etanol elegy ki nem desztillált. Ezután 50 ml oktán-1-olt öntöttünk hozzá, és egy golyós hűtőt felszerelve felmelegítettük 210 °C-ra, majd 6 órán át ezen a hőmérsékleten tartottuk. Ezután hagytuk lehűlni a rendszert, majd acetont (40 ml) öntöttünk a lombikba, és 1 órás forralás és kevertetés után lehűtöttük az elegyet, majd szűrtük és szárítottuk a katalizátorunkat.

1.1.2. Reakció nitrobenzolban

Az oldószeres előállításnak egy másik lehetséges útja, amikor nitrobenzol (80 ml, 21 g ftálsav-dinitrilhez) az oldószer. Ebben az esetben is 1:4 mólarányban alkalmaztuk a megfelelő fém kloridját és a ftálsav-dinitrilt. Adtunk hozzá katalitikus mennyiségű (21 g ftálsav-dinitrilhez 0,12 g) ammónium-molibdenátot $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \times 4 \text{H}_2\text{O}]$, majd 6 órán keresztül kevertettük 205 °C-on. A reakcióidő letelte után a terméket Büchner-tölcsérral kiszűrtük, mostuk metanollal, majd szobahőmérsékleten szárítottuk.

Ennek a módszernek az előnye az, hogy egyes fémtartalmú ftalocianinok (Al, Co, Cu) sokkal nagyobb hozamban állíthatók elő ezzel az eljárással, mint az oktanolos módszerrel. Hátránya viszont az, hogy nitrobenzollal kell dolgozni, és gondoskodni kell a folyamatosan keletkező ammónia elvezetéséről is.

1.1.3. Reakció kinolinban

A szilícium-ftalocianin (Si(Pc)) és a titán-ftalocianin (Ti(Pc)) előállításánál a kinolin a használt oldószer. A szilícium-ftalocianint szintén egy hűtővel ellátott gömblombikban állítottuk elő. Ebbe tettük az izoindolin-1,3-diimint (21 g), (amely ftálsav-anhidridből és karbamidból állítható elő) és a tetraklór-szilánt (12,3 g) 2:1 molarányban, majd 90 ml kinolin oldószert adtunk hozzá, és 200 °C-on refluxáltattuk 6 órán keresztül, nitrogén atmoszféra alatt. Az elegy lehűlése után szűrtük és tisztítottuk etanollal.

A titán-ftalocianin esetében a titán-butoxid (14 g) és a ftálsav-dinitril (21 g) 1:4 molarányú elegyét használva, 50 ml kinolin oldószerben, 5g karbamid jelenlétében megvégezte a reakció 6 órán keresztül 200 °C-on, nitrogén atmoszféra alatt. A tisztítási folyamatot a szilícium-ftalocianin előállításánál leírtakkal azonos módon végeztük.

1.2. Előállítás oldószer nélkül

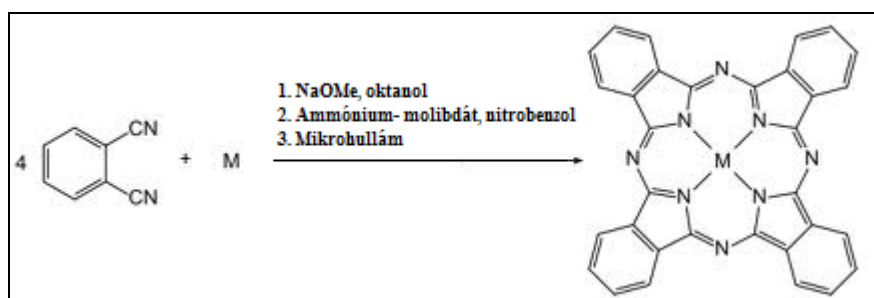
A legegyszerűbb, a leggyorsabb és a legolcsóbb előállítási lehetőség az, amikor a reakciót, oldószer nélkül hajtjuk végre. Az egyetlen hátránya az oldószer nélküli eljárásnak az, hogy kisebb a hozam.

A kiindulási anyagok ebben az esetben is a megfelelő fémek kloridjai és a ftálsav-dinitril. Először a fém-kloridot (vas(II)-ftalocianin esetében a $\text{FeCl}_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$ mennyisége 8,15 g) és a ftálsav-dinitrilt (21 g) egy főzőpohárba tettük, majd egyszerű keveréssel igyekeztünk azt minél jobban homogenizálni. Ezután, egy óráüveggel a főzőpoharunk tetejét lefedve mikrohullámú berendezésbe tettük és elindítottuk a melegítést. A reakció ideje függ az általunk alkalmazott anyagok mennyiségétől és a mikrohullámú berendezés teljesítményétől. A tapasztalat szerint 500 W teljesítmény mellett 6-7 perc után kezdett megjelenni a kész termékünk sötétzöldes, kékes színe, ami a reakció végének közeledtét jelezte. Ezután még 1-2 percig folytattuk a melegítést, utána pedig kivettük a főzőpoharat és egy elszívófülkébe tettük, majd eltávolítottuk az óráüveget, hogy a reakció során képződött gázok és gőzök eltávozhassanak. Ezután hagytuk az edényt kihűlni, majd a terméket kikapartuk a főzőpohárból és dörzsmozsárban megőröltük. A kapott finom port egy egynyakú

gömblobbikba töltöttük és 40 ml acetont öntöttünk rá. Egy golyós hűtőt ráhelyezve a gömblobbikra, refluxáltattuk fél órán át. Ezután szűrés következett, majd megismételtük az acetonos mosást. Az ismételt szűrés és szárítás után dörzsmozsárban porrá őröltük a kész katalizátort.



3.1. ábra: Az előállított Fe(Pc) komplex



3.2. ábra: A fém-ftalocianin előállításának egyenlete

A fenti módszerek valamelyikével előállított katalizátorokat a tisztaság és a megfelelő hatékonyság érdekében tömény kénsavval mostuk. Ezt a következő módon hajtottuk végre: 20 g (~11 ml) 96 %-os kénsavat kimértünk egy főzőpohárba és egy jéggel teli edénybe helyeztük, majd ebbe adagoltuk bele a kénsav tömegének 1/10 részét kitevő megfelelő katalizátort (2g) lassú kavargatás mellett. Következő lépésként, egy üres főzőpohárba jeges vizet töltöttünk és ehhez szintén lassú kavargatás és adagolás mellett beleöntöttük a savas katalizátorelegyet. Ezután szűrés következett és a szilárd maradékot Büchner-tölcséren keresztül addig mostuk vízzel, amíg az átfolyó víz pH-ja közel semleges nem lett. Ezzel a tisztítási folyamat befejeződött, majd szárítás és porhanyítás után megkaptuk a már a reakciókban történő felhasználásra is alkalmas katalizátort.

III.2. A katalizátorok heterogenizálása

2.1. A felülethez kötött katalizátorok

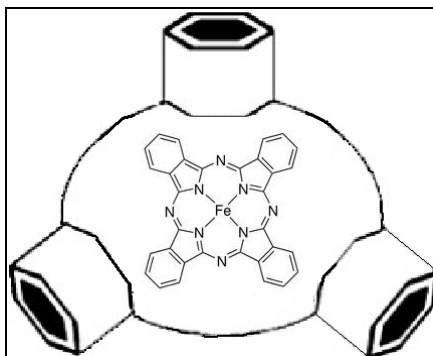
A felülethez kötött katalizátorok előállítására az Augustine által kidolgozott módszert alkalmaztuk. A felülethez való rögzítést a következő módon végeztük el. Egy két- vagy háromnyakú gömblombikba 1,5 g Al_2O_3 -ot szuszpendáltunk 30 ml metanolban, majd ehhez csepegtettük hozzá 386,7 mg (0,15 mmol) foszforvolfrámsav-hidrát 25 ml-es metanolos oldatát, folyamatos kevertetés mellett, szobahőmérsékleten, argon atmoszféra alatt. A folyamatos kevertetést 24 órán át folytattuk, majd ülepités után a folyadékfázist eltávolítottuk és 30 ml metanollal ismét szuszpendáltuk a szilárd maradékot. Végül 0,1 mmol fém-ftalocianint oldottunk fel 40 ml dimetilformamidban és ezt lassan hozzá csepegtettük az alumínium-oxid-foszforvolfrámsav szuszpenzióhoz, majd további 1 napot kevertettük szintén argon atmoszféra alatt. Ülepítés után a folyadékfázist eltávolítottuk, majd a szilárd maradékot addig mostuk metanollal, míg a mosófolyadékunk szintelen nem maradt. A kapott kék színű szilárd anyagot szárítottuk

2 órán át vákuumban, 25 °C-on, majd további 1 napot szárítószekrényben [94-96].



3.3. ábra: Az Augustine-módszerrel történő heterogenizálás kísérleti összeállítása

2.2. A zeolitba zárt katalizátorok



3.4. ábra: A zeolitba zárt komplex vázlatos rajza

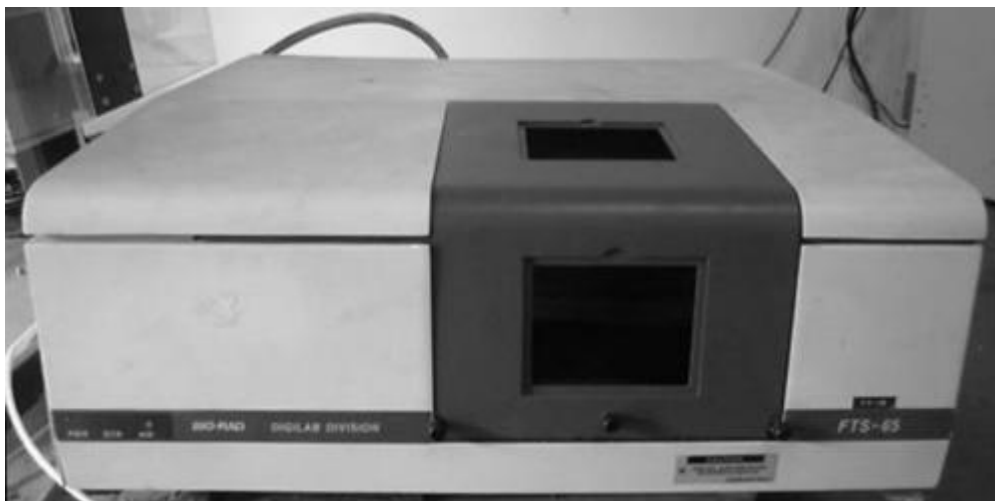
A Fe(Pc) komplex zeolitba történő beépítését belső ligandumszintézissel hajtottuk végre, argon atmoszféra alatt. A Fe^{2+} -tartalmú zeolitot ioncserével állítottuk elő, a következőképpen: 3 órán keresztül $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on 2 g NaY zeolitot és 40 ml 1 N $\text{FeSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$ vizes oldatát kevertettük. Az ioncserélt zeolitot kiszűrtük és mostuk ioncserélt vízzel és metanollal és végül argon alatt szárítottuk. Ezt követően a zeolit, 2 g ftálsav-dinitril és 3 g difenil keverékét $205\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra hevítettük és az olvadékot 4 órán keresztül argon atmoszféra alatt kevertettük, majd szobahőmérsékletre hűtöttük. A terméket Soxhlet-extraktorban extraháltuk acetonnal 48 órán át, hogy eltávolítsuk az el nem reagált prekursorokat és a nem beépített komplexeket, amelyek a zeolit felületén alakultak ki. Ezt követően telített NaCl oldattal a nem komplexálódott Fe^{2+} ionokat cseréltük vissza Na^+ ionokra 24 órán keresztül. Végül a kész katalizátort egy éjszakán át szárítottuk és ily módon átlagosan 2 g terméket kaptunk [97].

2.3. A heterogén katalizátorok jellemzése

Az immobilizált komplexeink fém tartalmát ICP-AES módszerrel határoztuk meg. A fémtartalom-meghatározására egyrészt azért volt szükséges, hogy igazoljuk, hogy valóban az adott komplex van a felületen, másrészt a heterogén katalizátorokat jellemző TOF érték kiszámításához is szükséges. A meghatározáshoz JOBLIN YVON 24 típusú ICP-AES készüléket használtunk. A mintákat tömény salétromsavban oldottuk fel, mivel a berendezés csak gáz és folyadék halmazállapotú mintákat tud kezelni.

A másik eljárás, amellyel a heterogénizált komplexeinket jellemeztük az FT-IR spektroszkópia volt. A jellemzését a Szegedi Tudományegyetem Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék Spektroszkópiai laborjában lévő, Bio-Rad Digilab Division FTS

65A/896 típusú FT-IR készüléssel végeztük. A berendezésnek egy Peltier-hűtésű DTGS típusú detektora van. A kapott eredményeket a Win-IR Pro (Multi Spectral Doc.) szoftverrel értékeltük ki. A méréseket $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ hullámszám közötti tartományban végeztük, kálium-bromid pasztillák készítésével. Felvettük a "szabad" komplex (Fe(Pc)), külön a hordozók és a heterogenizált katalizátorok (Fe(Pc)/NaY, Fe(Pc)/Al₂O₃) szinképét.



3.5. ábra: A heterogenizált katalizátorok jellemzésére használt FT-IR készülék

A zeolit belsejébe beépített vas-ftalocianin katalizátor jellemzésére, röntgendiffraktometriát is felhasználtunk. Ezzel a módszerrel a hordozó szerkezetének megváltozását kívántuk leellenőrizni, ezért felvettük a NaY zeolit XRD spektrumát a komplex beépítése előtt és után egy Philips PW-1830 diffraktométerrel. A két spektrum összehasonlításával arra a következtetésre jutottunk, hogy a zeolit kristályszerkezete a beépítés során nem változott meg. [98].

Az Augustine-módszerrel készített hordozós katalizátorunkat Hitachi 520 típusú SEM elektronmikroszkóppal is vizsgáltuk, amellyel az Al₂O₃ felületén megkötött heteropolisav-vas(II)-ftalocianin rendszer geometriájáról és borítottságáról szereztünk információt.

III.3. A reakciók kivitelezése

3.1. Oxidációs reakciók

A különböző fém-ftalocianin komplexek oxidációs reakciókban való aktivitásának tesztelésére modellvegyületnek a 4-klórfehol választottuk és az oxidációt vizes közegben hajtottuk végre. A reakciót egy 50 ml-es Erlenmeyer lombikban hajtottuk végre 25 °C-on. A pH értékét folyamatosan ellenőriztük üvegelektrod segítségével és a reakció során pH=7 értéket tartottunk. Az oxidáló ágensek a hidrogén-peroxid, a hidrogén-peroxid-karbamid rendszer, a peroxiecetsav és a *terc*-butil-hidroperoxid voltak.

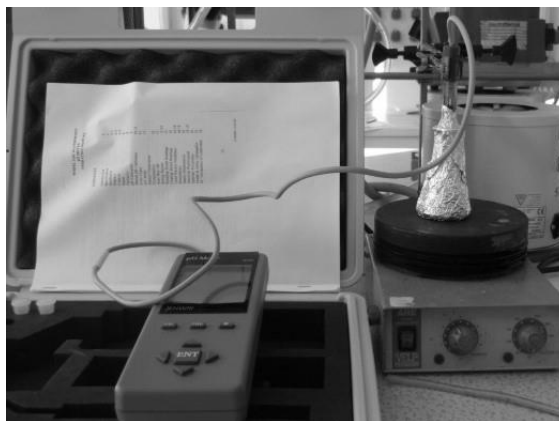
Mivel a felhasznált ftalocianinok között voltak lezárt elektronhéjjal rendelkező fémeket tartalmazók is (Al, Zn), amelyek fotokatalitikus aktivitással is rendelkeznek, a reakciót fénytől védett helyen hajtottuk végre, vagyis a lombikot alufóliával fedtük be. Ily módon hajtottuk végre az ún. „sötét” oxidációt és hasonlítottuk össze ezeket a katalizátorokat a fotokatalitikus tulajdonságokkal nem rendelkező fém-ftalocianinok aktivitásával.

A reakcióhoz a 4-klórfehol 1×10^{-4} mol/dm³ koncentrációjú vizes oldatát használtuk. Ebből az oldatból 25 ml-t mértünk be a reakcióedénybe, majd ehhez adtuk hozzá 0,125 mg mennyiségű fém-ftalocianint, ezt követően valamelyik peroxidot $1,5 \times 10^{-4}$ mol mennyiségben. A reakció közben mindvégig folyamatos keverést alkalmaztunk.

A termékanalízist megelőzően a mintát SiO₂ rétegen szűrtük, amely azért volt fontos, hogy ne kerüljön esetlegesen szilárd szemcse a HPLC-be.

A minták analízisét egy Shimadzu LC 20A Prominence típusú HPLC-vel végeztük, amelyben egy MERCK LiChroCART 125-4 kolonna volt Lichrospher RP-18 álló fázissal. A mozgó fázis metanol/víz elegy volt 40/60 arányban, 1,5 ml/perc áramlási sebességgel. A detektálás hullámhossza a 4-klórfehol fényelnyelési maximumán volt, azaz 298 nm-en.

A heterogenizált vas(II)-ftalocianin katalizátorok tanulmányozása során a homogén komplex és a heterogenizált változatok aktivitását kívántuk összehasonlítani a 4-klórfehol vizes oldatának oxidációjában. Az oxidációs reakciókhoz a modellvegyületül választott 4-klórfehol 50 ml 2×10^{-4} mol/dm³-es koncentrációjú vizes oldatát használtuk, amelyhez 5 mg vas(II)-ftalocianint, vagy a 150 mg heterogenizált vas(II)-ftalocianint katalizátort adtunk. Oxidálószerként 0,2 ml 70 %-os *terc*-butil-hidroperoxidot használtunk ($1,4 \times 10^{-3}$ mol). A reakció alatt folyamatos keverést alkalmaztunk 25 °C-on, atmoszférikus nyomáson, 7-es pH értéken. A fény kizárását a fent említett okokból ebben az esetben is folyamatosan biztosítottuk.



3.6. ábra: A „sötét” oxidáció kivitelezéséhez használt berendezés

Az analízisre itt is HPLC berendezést használtunk, amelyben RP-18 állófázisú kolonnán történt az elválasztás, 50/50-es arányú metanol/víz mozgófázissal. A detektálás hullámhossza 282 nm volt. A berendezés detektora Jasco UV-975 típusú volt, az eluenst egy PU-980 típusú gradiens pumpa biztosította, az eluensek keverését pedig egy LG-980-02 típusú eluens keverő, illetve a gázmentesítő típusa DG-980-50 volt. A gyűjtött adatok feldolgozását egy Chromatography Station (Windows 1.7) típusú program segítségével végeztük.

A heterogén katalizátorok fontossága a könnyű kezelhetőségen kívül az újrafelhasználhatóságban rejlik, melynek vizsgálatát a következő módon hajtottuk végre. Az első felhasználás után, az utolsó mintavételt követően az elegyünket állni hagytuk, nem kevertük és így a katalizátor leülepedett. A leülepedést követően a szilárd katalizátor a folyadékfázis alján gyűlt össze és így a felülúszót óvatosan le tudtuk szívatni róla. Ezután a reakcióedényt újra töltöttük $50 \text{ ml } 2 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ -es koncentrációjú 4-klórfehol oldattal és újabb 0,2 ml *terc*-butil-hidroperoxid hozzáadásával a keverés elindításával elkezdődött az első újrafelhasználás. A további újrafelhasználás során hasonlóan jártunk el.

3.2. A katalitikus transzferhidrogénezési reakciók

A katalitikus transzferhidrogénezés legfőbb előnye az általánosan használt, hidrogéngázzal történő hidrogénezéssel szemben az, hogy nem kell nagynyomású berendezéseket használni és a hidrogéngázt tárolni, mivel hidrogénforrásként szerves molekulákat használunk. Esetünkben a hidrogénforrás propán-2-ol volt, amely maga az oldószer is egyben. A reakció kivitelezése a következőképp történt: Egy 5 ml-es Schlenk-edénybe 1 ml propán-2-olt töltöttünk, amihez 0,0038 mmol vas(II)-ftalocianin komplexet adtunk és a reakcióedényt átöblítettük argonnal. Ezt követően 0,095 mmol NaOH 0,5 ml

propán-2-ollal készült oldatát juttatunk a rendszerbe a különböző aldehidek hidrogénezése esetén. A ketonok hidrogénezésekor a NaOH mennyiségét megnöveltük és 0,38 mmol-t alkalmaztunk. A reakciókhoz 0,38 mmol kiindulási anyagot (aldehidet ill. ketont) használtunk, amelyeket 0,5 ml propán-2-olban elegyítve injektáltunk a reakcióedénybe. A reakció hőmérséklete 80 °C, a reakcióidő aldehideknél 4 óra, a ketonoknál pedig 12 óra volt. A reakciót mágneses keverővel kevertük a teljes reakcióidő alatt.



3.7. ábra: A katalitikus transzferhidrogénezés kivitelezéséhez használt berendezés

A könnyű kezelhetőséget és újrafelhasználhatóságot biztosító heterogenizált komplexek esetében a homogén közegben lezajló reakcióval azonos módon hajtottuk végre a reakciót. A megfelelő konverzió elérése érdekében viszont meg kellett változtatnunk az anyagmennyiségeket ill. a reakcióidőt. Így 0,04 g heterogenizált komplexet, 0,19 mmol NaOH-t használtunk az aldehidek reakcióiban, míg a ketonok esetében 0,38 mmol NaOH-t. A reakcióidő 6 óra volt az aldehidek esetében, a ketonoknál pedig 12 óra. A kiindulási anyagok mennyisége a homogén megfelelőekkel megegyező módon 0,38 mmol volt. A teljes reakcióidő alatt folyamatos kevertetést biztosítottunk mágneses keverővel.

A heterogenizált komplexek újrafelhasználásának vizsgálata, az oxidációs reakciók esetén ismertettekkel azonos módon zajlott: az első reakció befejeződésével a keverés megszüntetésével a katalizátort üleptítettük és a folyadékfázisú reakcióelegyet óvatosan eltávolítottuk róla. Ezután friss propán-2-olt öntöttünk rá, majd argonnal öblítettük és hozzáadtuk a kiindulási anyag és a NaOH 0,5-0,5 ml propán-2-ollal készült oldatát. A keveréssel együtt indítottuk a reakciót. A további újrafelhasználások ezzel megegyező módon történtek.

A reakciók befejeződésével a mintát egy rövid SiO₂-al töltött oszlopon megszártuk, hogy elkerüljük a kapilláris kolonna elszennyeződését ill. eltömődését az esetleges szilárd részek által. Az analízist gázkromatográffal végeztük, és a képződő alkoholokat referencia vegyületek segítségével azonosítottuk be. Az aldehidek hidrogénezése során kapott termékeket DB-5 kapilláris kolonna segítségével analizáltuk, programozott fűtést alkalmazva. A beinjektálást követően 5 percig 80 °C-on tartottuk a kolonnát, majd 20 °C/perc sebességgel 180 °C-ig fűtöttük és ezen a hőmérsékleten tartottuk 5 percig. Az analízist követően a kolonna automatikusan visszahűlt 80 °C-ra. Az alkalmazott túlnyomás ~ 0,1 MPa volt. Az acetofenon és származékainak hidrogénezési reakciójában kapott termékeket egy HP-1-es kapilláris kolonna segítségével analizáltuk. Ez esetben a program egy 1 perces 80 °C-os fűtéssel kezdődött, majd ezt követően 20 °C/perc sebességgel, 150-220 °C-ra emelkedett függően a vizsgált mintától, ezt a hőmérsékletet 15 percig tartottuk. Ezt követően a kolonna hőmérséklete automatikusan a kiindulási hőmérsékletre állt vissza.

IV. Eredmények és értékelésük

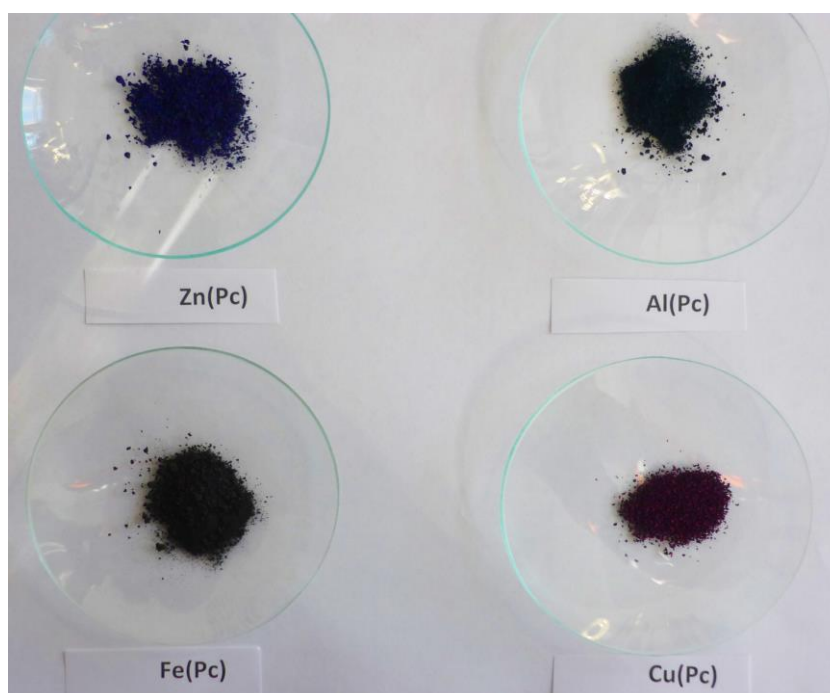
IV.1. Katalizátorok előállítása és jellemzése

1.1. Homogén komplexek

Előállítottuk a homogén komplexek közül 8 különböző központi fémmel rendelkező ftalocianint, amelyek közül a 4.1. táblázatban láthatjuk egyenként az előállítás módját és a belőlük előállított mennyiséget is.

Komplex	Előállítás módja	Előállított mennyiség (g)
Fe(Pc)	Oldószer nélkül (mikrohullám)	9,2
Zn(Pc)	Oldószer nélkül (mikrohullám)	10,5
Al(Pc)	Oldószer nélkül (mikrohullám)	9,0
Cu(Pc)	Oldószer nélkül (mikrohullám)	7,7
Ni(Pc)	Oldószerben (oktán-1-ol)	16,3
Co(Pc)	Oldószerben (nitrobenzol)	18,1
Ti(Pc)	Oldószerben (kinolin)	14,8
Si(Pc)	Oldószerben (kinolin)	13,8

4.1. táblázat: Az általunk előállított homogén fázisú, különböző ftalocianinok mennyisége



4.1. ábra: Az általunk előállított néhány ftalocianin

1.2. Heterogenizált komplexek

Kétféle módon állítottuk elő a heterogenizált Fe(Pc) komplexet. Nevezetesen az Al₂O₃ hordozó felületéhez rögzítettük, valamint beépítettük a NaY zeolit belsejébe a Fe(Pc) komplexet. A 4.2. táblázatban láthatjuk a heterogenizálások során kapott katalizátorok mennyiségét.

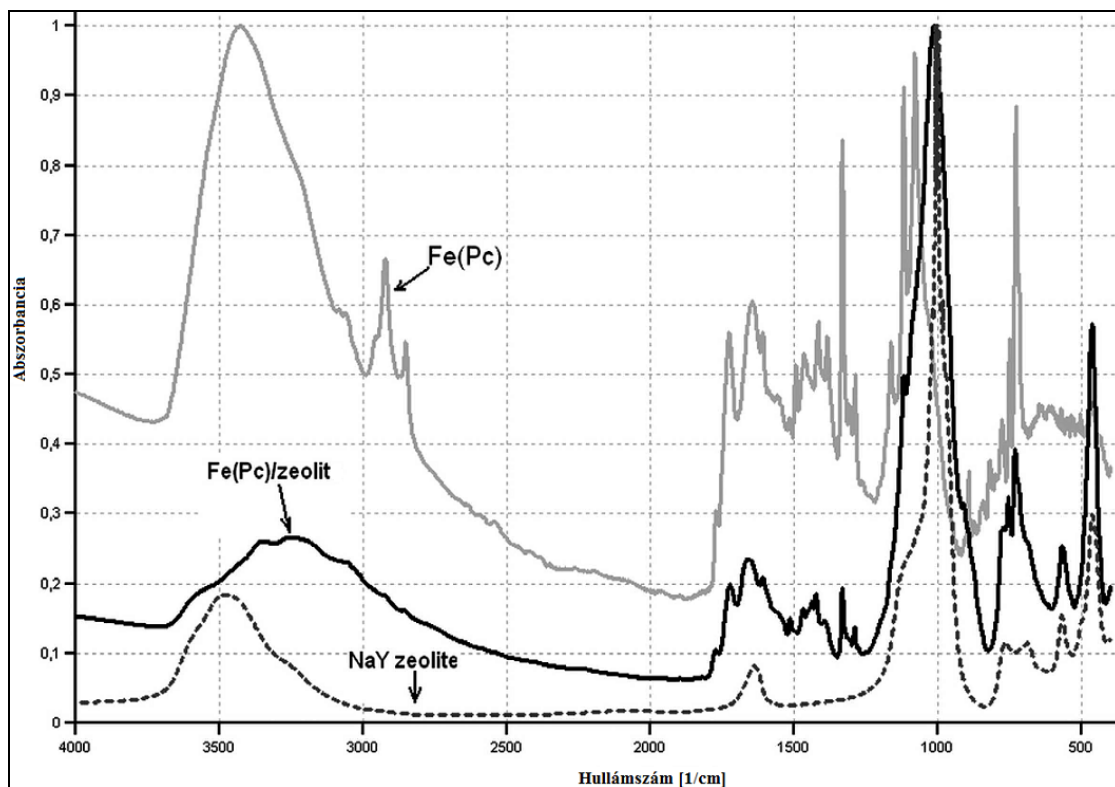
Heterogenizált katalizátor	Kapott mennyiség (g)
Fe(Pc)/Al ₂ O ₃	1,33
Fe(Pc)/NaY	2,09

4.2. táblázat: A különböző módon heterogenizált Fe(Pc) komplexek kihozatalai

1.3. Katalizátorok jellemzése

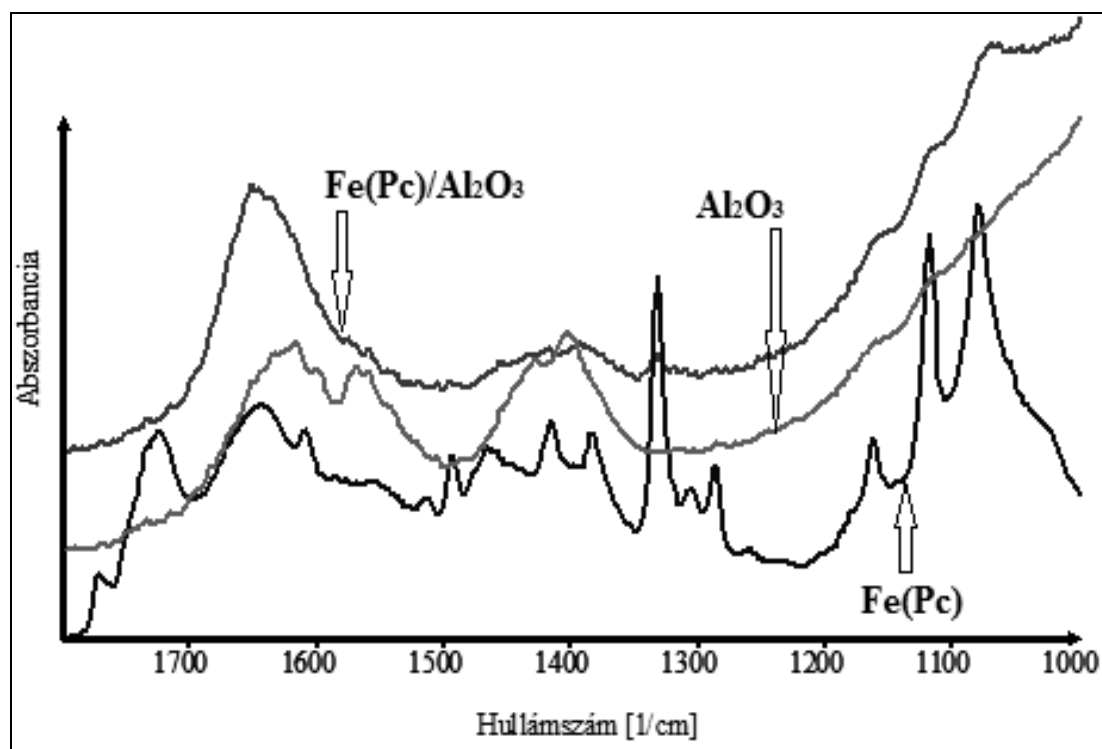
Heterogenizált komplexeink mindegyikét spektroszkópai módszerekkel jellemeztük. A jellemzés során egyrészt bizonyítani kívántuk, hogy az adott komplex kötődött meg a hordozón, e célból FT-IR spektroszkópiát alkalmaztunk és felvettük a szabad komplex, a hordozó és a heterogenizált minta spektrumát. A spektrumok összehasonlításából vontuk le a következtetéseket.

A heterogenizált komplex azonosítását minden katalizátor esetében elvégeztük, példaként a két alapvetően különböző módon heterogenizált minták spektrumait mutatjuk be.



4.2. ábra: A Fe(Pc)/NaY katalizátor FT-IR spektruma

A 4.2. ábra a zeolitba beépített, a 4.3. ábra az Al_2O_3 hordozó felületéhez rögzített Fe(Pc) komplex spektrumai láthatóak.



4.3. ábra: A Fe(Pc)/ Al_2O_3 katalizátor FT-IR spektruma

A 4.2. és a 4.3. ábrán egyaránt jól látszanak a „szabad” Fe(Pc) komplex jellegzetes csúcsai (1630, 1515, 1494, 1333, 1164, 1118, 1081 és 752 cm^{-1}), amely csúcsok jól kivehetőek a heterogenizált minták spektrumain is. Az egyes csúcsok kis mértékű eltolódása a kötődésre ill. a nagy üregbe való bezárásra vezethető vissza. Ezek az eltolódások viszont nem jelentősek, ami egyben azt is bizonyítja, hogy a komplex szerkezete nem változott meg a rögzítés hatására. Ily módon azonosítani tudtuk a heterogenizált komplexünket [19,99].

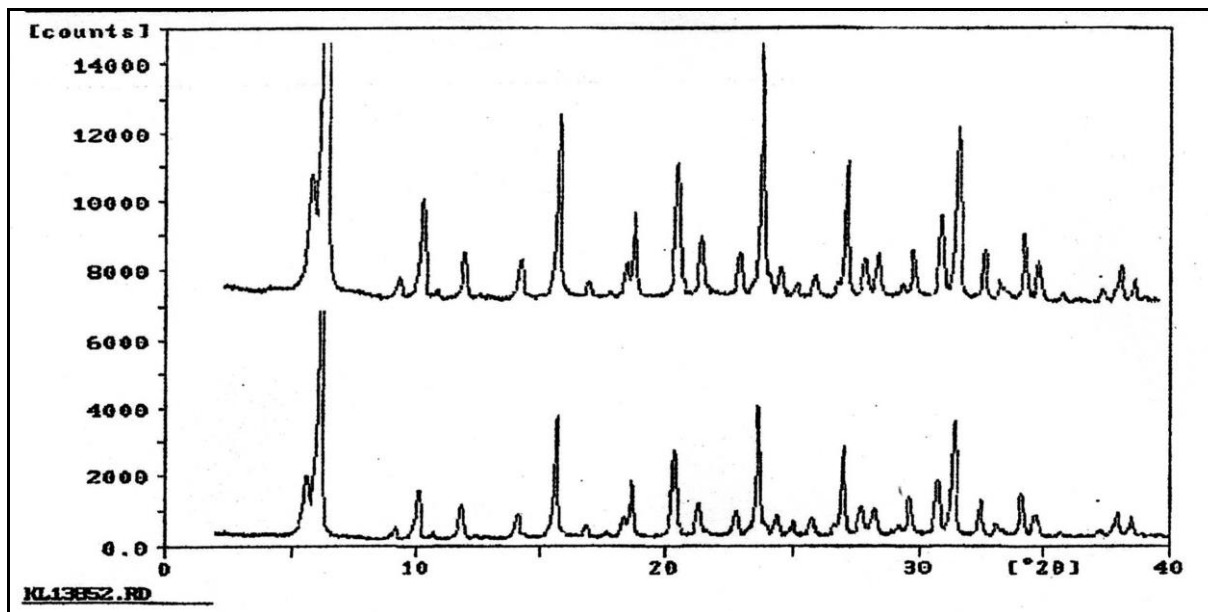
A komplex minőségén túl, annak mennyisége még a meghatározó a katalízis szempontjából, ezért minden immobilizált katalizátor esetében meghatároztuk a heterogenizált minta mennyiségét is. A meghatározást ICP-AES módszerrel végeztük cc. HNO_3 oldattal történő feltárás után (4.3. táblázat).

Heterogenizált katalizátor	Fém tartalom [$\mu\text{mol Fe/g}$]
Fe(Pc)/ Al_2O_3	35,8
Fe(Pc)/NaY	42,0

4.3. táblázat: Az immobilizált Fe(Pc) komplexeink fém tartalma

A Fe(Pc)/NaY katalizátor esetén, az előállítási folyamat részeként alkalmazott acetonos extrakció biztosította a zeolit külső felületéről az ott kialakult komplexek eltávolítását, így a fém tartalom-meghatározás során kapott mennyiséget a nagyüregbe beépült komplex mennyiségével azonosíthattuk.

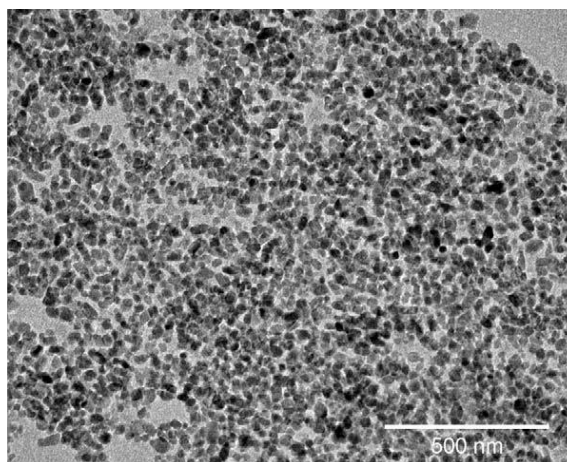
A zeolitba beépített komplex esetében egy további jellemzést is elvégeztünk, nevezetesen megvizsgáltuk, hogy a beépítés során változott-e a zeolit kristályszerkezete. Erre a vizsgálatra XRD technikát használtunk és felvettük a NaY zeolit röntgendiffraktogramját a komplex beépítése előtt és után (4.4. ábra).



4.4. ábra: A NaY zeolit XRD spektruma a komplex beépítése előtt és után

A 4.4. ábra jól mutatja, hogy a beépítés előtti (alsó) diffraktogram és a beépítés utáni felső jól egyezik egymással, ami azt igazolja, hogy a Fe(Pc) beépítése a zeolit belsejébe nem változtatta meg annak kristályszerkezetét.

Az Al_2O_3 hordozó felületéhez rögzített komplex esetében elektronmikroszkópós felvételt is készítettünk (4.5. ábra).



4.5. ábra: A Fe(Pc)/ Al_2O_3 felületének SEM felvétele alacsonyabb felbontásban

A Fe(Pc)/ Al_2O_3 katalizátor felületének SEM (Scanning Electron Microscope) felvételén jól látszik, hogy a foszforvolfrámsav-hidrát által megkötött Fe(Pc) egyenletesen borítja be az Al_2O_3 felületét.

IV.2. A katalitikus reakciók

2.1. Oxidációs reakciók

2.1.1. Oxidációs reakciók homogén komplexeken

Amint arra az Irodalmi összeállításban is utaltam, a fém-ftalocianin komplexek katalizálják az oxidációs reakciókat a bennük lévő fém elektronszerkezetétől függően különböző módon. Azok a ftalocianin-komplexek, amelyekben a központi fém nem lezárt elektronhéjjal rendelkezik ún. „sötét” oxidációban vesznek részt, oxidálószer alkalmazása mellett. Míg lezárt elektronhéjjal rendelkező fémet tartalmazók fotokatalitikus oxidációra képesek, egy adott hullámhosszúságú fényvel besugározva a reakcióelegyet.

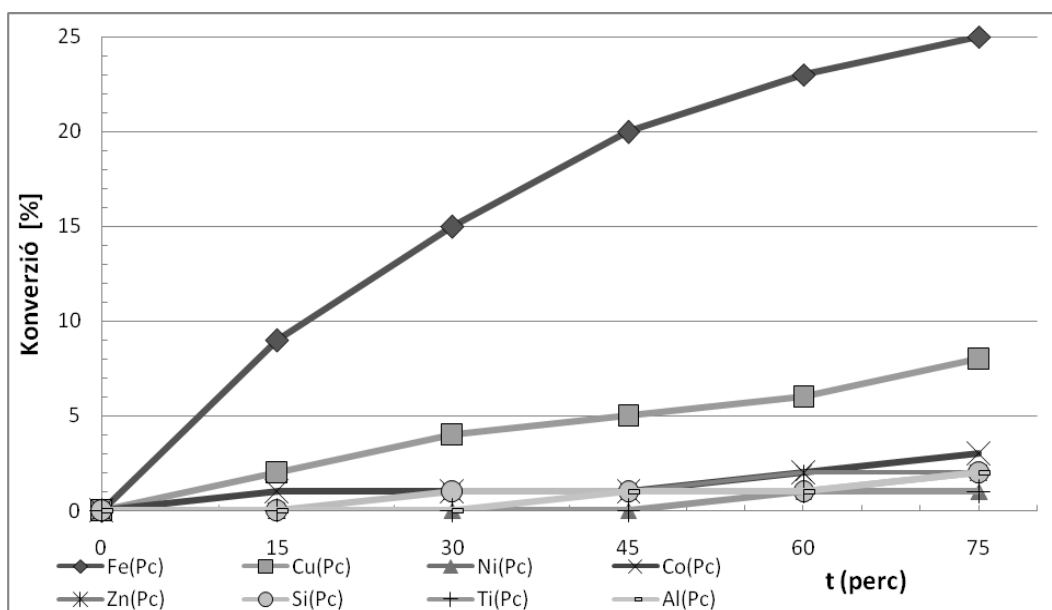
A fém-ftalocianinok oxidációs reakcióban mutatott aktivitásának vizsgálatára előállítottunk és az ún. „sötét” oxidációban alkalmaztunk egy sorozat fém-ftalocianin komplexet. Nevezetesen vizsgáltuk a Ni(Pc), Co(Pc), Fe(Pc), Ti(Pc), Cu(Pc), Si(Pc), Zn(Pc), Al(Pc) komplexeket H₂O₂ oxidálószerrel kombinálva a 4-klórfenol oxidatív lebontásában. A 4-klórfenol az ivóvizek tipikus szennyező komponense, a vizek klórozása miatt, amely reakció a nyomokban ott lévő fenolt 4-klórfenollá alakítja.

A fémorganikus vegyületek többsége, lévén hogy központi fématomot tartalmaznak, potenciálisan veszélyt jelentenek a környezetre a gyakorlati felhasználás során. Ez a megállapítás igaz a ftalocianin-komplexekre is, annak ellenére, hogy a ftalocianin-ligandum nagyon stabil, még magas hőmérsékleten is. Még akkor sem bomlik jelentősen, ha a saját abszorpciós frekvenciájával rendelkező hullámhosszúságú fényvel világítjuk meg. A megvizsgált fém-ftalocianinok közül azonban csak a Fe(Pc) tekinthető a környezetre teljesen ártalmatlannak. Ugyanakkor a Fe(Pc) volt az egyike azoknak a komplexeknek, amelyek nem voltak képesek szingulett ¹O₂-t generálni, besugárzás hatására. A vizsgálatok szerint Al(Pc), Zn(Pc) és Si(Pc) fotokatalitikusan aktív, míg a Co(Pc), Cu(Pc), Ni(Pc), Ti(Pc) és a Fe(Pc) nem. Ez utóbbi komplexek gyorsan elveszítik gerjesztett triplett állapotukat, így fotokatalitikusan nem aktívak.

Az ún. „sötét” oxidáció azon alapszik, hogy a ftalocianin-molekulák a különböző oxidálószerekkel reagálva, aktív oxigént képeznek. Nyolc különböző ftalocianint vizsgáltunk meg modellvegyületünk, a 4-klórfenol oxidatív lebontásában H₂O₂ oxidálószer alkalmazva. A reakció mechanizmusa meglehetősen összetett, számos paralel és konszekutív reakciólépés vesz részt benne, olyan köztitermékekkel, mint a kinon-hidrokinon redoxi egyensúly.

Tekintettel arra, hogy a vizsgálatok célja a 4-klórfehol elbontása volt, így a 4-klórfehol konverziós értékeit ábrázoltuk az idő függvényében (4.6. ábra).

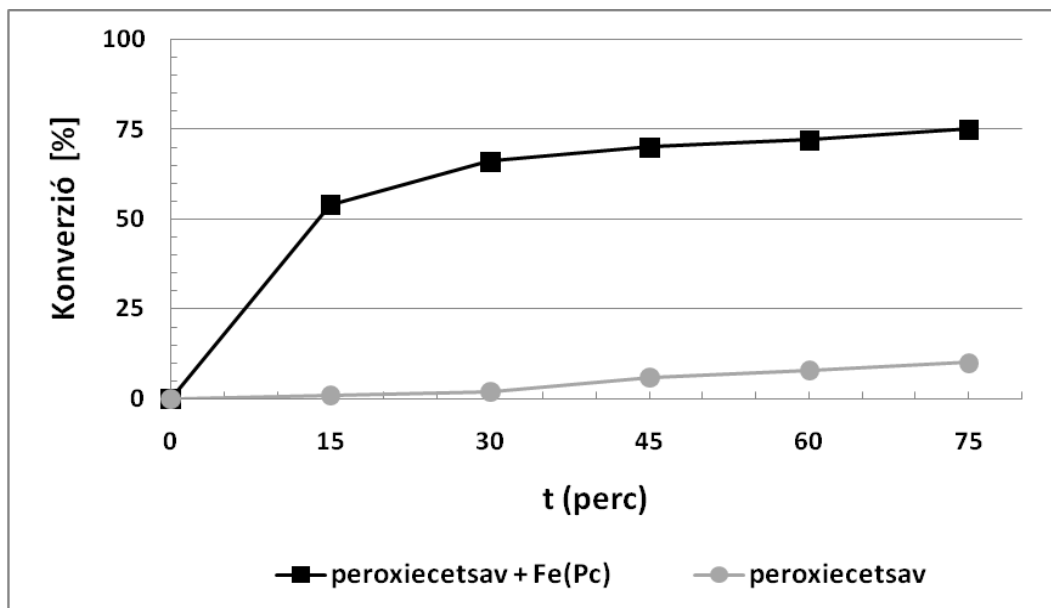
A vizsgálatokat fény kizárásával végeztük (sötét reakciók), hogy az oxidálószer jelenlétében esetleg fellépő fotokatalitikus hatások ne befolyásolják az oxidálószer és a fém-ftalocianinok kölcsönhatásának tanulmányozását. A reakciókat 25 és 40 °C-on hajtottuk végre, a termékanalízist HPLC-vel végeztük.



4.6. ábra: A 4-klórfehol átalakulásának konverziója az idő függvényében a különböző fém-ftalocianin katalizátorokon

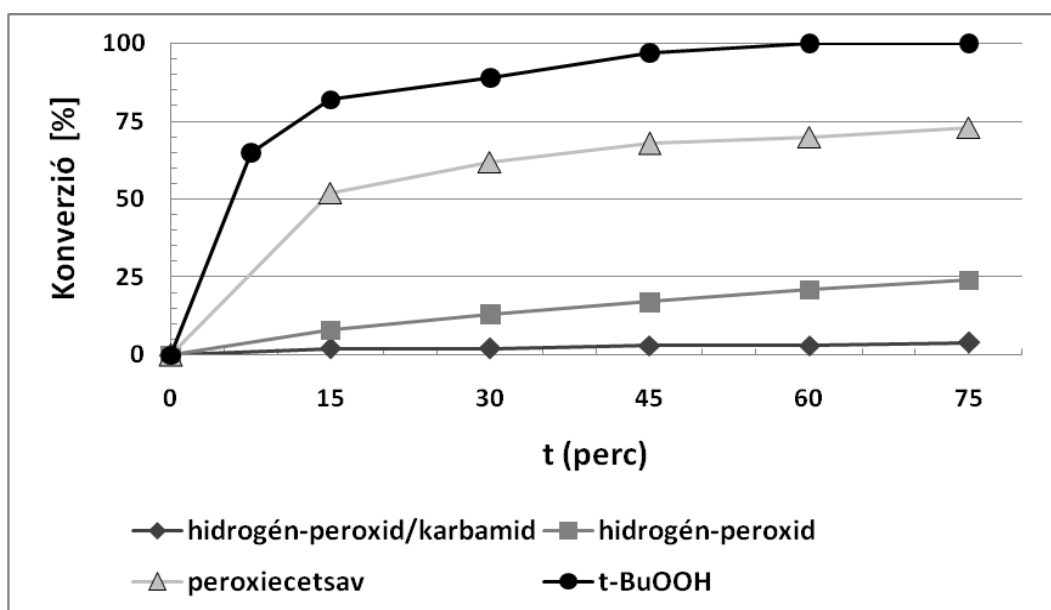
Amint az jól látható az ábrán a konverziók meglehetősen alacsonyak (<10%), kivételt képez a Fe(Pc). Azonban még ez utóbbi esetben is csak 25 % volt, amely érték a hőmérséklet emelésével 30 %-ra nőtt.

Következő lépésként az összes kipróbált fém-ftalocianinnal is csak igen kis konverziókat elérő hidrogén-peroxid helyett teszteltük a peroxiecetsav oxidáló képességét önmagában és vas(II)-ftalocianinnal együtt (4.7. ábra).



4.7. ábra: A 4-klórfenol átalakulásának konverziója peroxiecetsav oxidálószerrel Fe(Pc) katalizátorral illetve anélkül

A peroxiecetsav önmagában is hatékonyabb volt, mint a H_2O_2 a Fe(Pc)-on kívül az összes többi ftalocianinnal, de ahogy a 4.7. ábra mutatja, a vas(II)-ftalocianin jelenlétében sokkal nagyobb kezdeti sebességet ($7,2 \cdot 10^{-4}$ mol/perc*g) tapasztaltunk és 75 perc után a konverzió 75% volt. Ebből láthattuk, hogy a katalizátor fontos a reakció szempontjából. További optimalizálást határoztunk el, és a következő kísérletsorozatban a különböző oxidálószerket hasonlítottuk össze (4.8. ábra) Fe(Pc) katalizátor alkalmazásával.



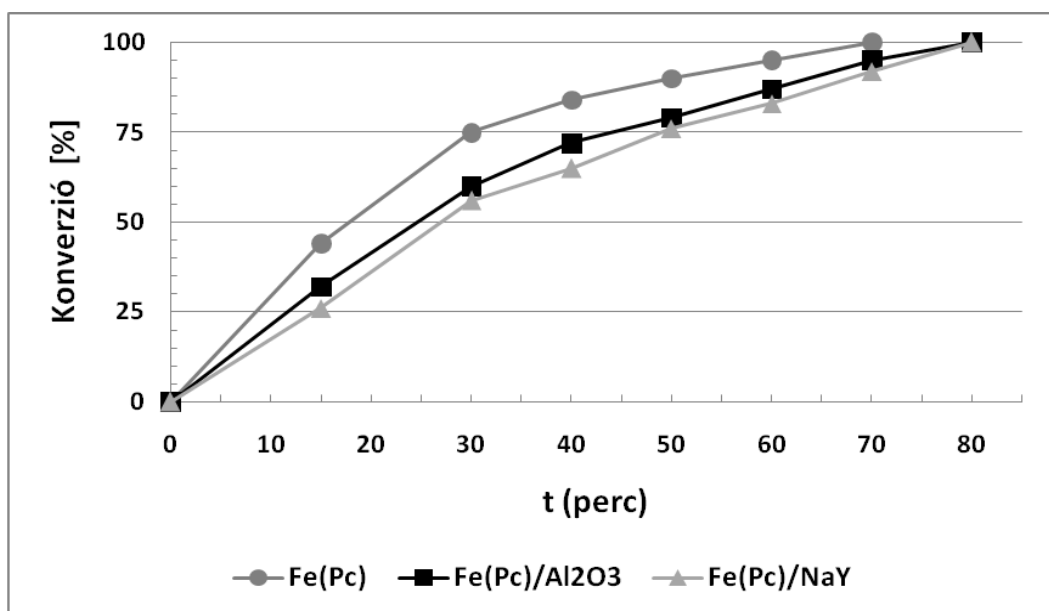
4.8. ábra: A különböző oxidálószerk összehasonlítása a 4-klórfenol oxidatív lebontásában

Az oxidálószer összehasonlításakor a leghatékonyabbnak a *t*-BuOOH (terc-butil-hidroperoxid) adódott, amely a Fe(Pc) jelenlétében teljes átalakulást hajtott végre az idő alatt, amikor a peroxiecetsav még csak 70 %-os, a H₂O₂ pedig 20%-os átalakulást mutatott. A többi, az összehasonlításban még szereplő ftalocianin-komplex és a *t*-BuOOH oxidálószer alkalmazásával nagyon szerény átalakulásokat tudtunk elérni, csak úgy mint a H₂O₂ alkalmazásakor. Így a kísérletsorozat konklúziójaként megállapítható volt, hogy a Fe(Pc) komplex és a *t*-BuOOH, mint oxidálószer a leghatékonyabb a 4-klórfenol oxidatív lebontásában. Ugyanakkor megállapíthatjuk, hogy a komplexkoncentráció meglehetősen alacsony (5mg/l). A továbbiakban fontos megjegyezni, hogy a Fe(Pc) gyakorlatilag nem toxikus – ahogy arra már utaltunk – és egyszerű adszorpcióval a reakcióelegyből eltávolítható. Ugyanakkor a praktikus szempontok miatt célszerűnek látszik a Fe(Pc) immobilizált formájának előállítása és vizsgálata a fenti lebontási reakcióban. A heterogenizált katalizátorok ugyanis a reakcióelegyből könnyen kiszűrhetőek és tisztítási vagy kezelési eljárás nélkül újrafelhasználhatóak, ami csökkenti a költségeket és hulladék keletkezésével járó környezetvédelmi kockázatokat is.

2.1.2. Oxidációs reakciók heterogenizált komplexeken

Tekintettel arra, hogy kutatásaink végső célja könnyen kezelhető, újrafelhasználható katalizátorok kifejlesztése volt, előállítottuk a vas-ftalocianin komplex két különböző módon heterogenizált változatát. Lehorgonyoztuk az Al₂O₃ hordozó felületéhez a vas-ftalocianin komplexet, másrészt beépítettük NaY zeolitba, az az egy „hajó a palackban” típusú katalizátort állítottunk elő. Az immobilizált katalizátorokat spektroszkópiai módszerekkel jellemeztük, amint azt a 4.1.3. fejezetben bemutattuk és a 4-klórfenol oxidatív lebontásában alkalmaztuk azokat. Az előállított katalizátoraink teljesítményét összehasonlítottuk egyrészt egymással, másrészt a homogén közegben működő analóggal, acélból, hogy a legjobb újra felhasználható katalizátort kiválasszuk.

A 4-klórfenol oxidatív degradációját tanulmányoztuk, ún. „sötét” oxidációval, immobilizált vas(II)-ftalocianin katalizátor és *t*-BuOOH oxidálószer alkalmazva. A 4-klórfenol kezdeti koncentrációja 2×10^{-4} mol/l volt és az átalakulás konverzióját vizsgáltuk az idő függvényében. A mintavétel 15 percenként történt és a koncentrációt HPLC-vel határoztuk meg.



4.9. ábra: A 4-klórfehol konverziójának változása homogén és a két immobilizált Fe(Pc)-katalizátoron *t*-BuOOH oxidálószer jelenlétében

A 4.9. ábra jól mutatja, hogy mindkét immobilizált katalizátorunk aktív volt a 4-klórfehol oxidatív lebontásában. Habár az átalakulás kicsit lassabb volt, mint a homogén közegű reakcióban, de a teljes konverzióhoz szükséges idő összemérhető volt.

Tekintettel arra, hogy ismerjük a heterogenizált katalizátorok fémkomplex tartalmát, össze tudtuk hasonlítani a reakciósebességeket az egyes aktívhelyekre vonatkoztatva. Kiszámítottuk a 15. percben mért reakciósebességekből az egyes TOF értékeket (TOF= átalakult 4-klórfehol (mol)/használt komplex (mol) x 1 (óra), amelyeket a 4.4. táblázatban foglaltuk össze.

4.4. táblázat: A 4-klórfehol oxidatív degradációjának TOF értékei homogén és heterogenizált körülmények között

Katalizátor	Fe(Pc) [mol]	Konverzió [%] (t=15. perc)	TOF [h ⁻¹]
Fe(Pc)	$8,8 \times 10^{-6}$	44	2,04
Fe(Pc)/NaY	$6,3 \times 10^{-6}$	26	1,65
Fe(Pc)/Al ₂ O ₃	$5,4 \times 10^{-6}$	32	2,38

Rakciókörülmények: *t* = 25 °C, 50 ml 4-klórfehol/víz oldat 2×10^{-4} mol/l –es koncentrációban, 5 mg Fe(Pc), 150 mg Fe(Pc)/hordozó, 0,2 ml *t*-BuOOH

A 15. perces TOF értékek összehasonlítása során az alábbi következtetéseket vonhatjuk le: az Al_2O_3 felületéhez rögzített katalizátor valamivel nagyobb fajlagos katalitikus aktivitást mutatott, mint a homogén vas(II)-ftalocianin, míg a zeolit belsejébe beépített komplex TOF értéke egy kicsit alacsonyabb volt ezeknél. Az első észrevétel jó egyezést mutat a kutatócsoport korábbi eredményeivel, hiszen számos más rendszerben azt tapasztalták, hogy az immobilizált katalizátor nagyobb specifikus aktivitással rendelkezik, mint homogén megfelelői [100]. Ez a kísérleti tény az egyik fontos előnye a heterogenizálásnak. A zeolitba beépített komplex aktivitása viszont ellentmondani látszik ennek a megállapításnak. Ez utóbbi észrevétel magyarázható a diffúziós gátlással, ami megnehezítheti a zeolit belsejében lévő komplex megközelítését a reaktánsok számára, ezáltal csökkenti a reakció sebességét.

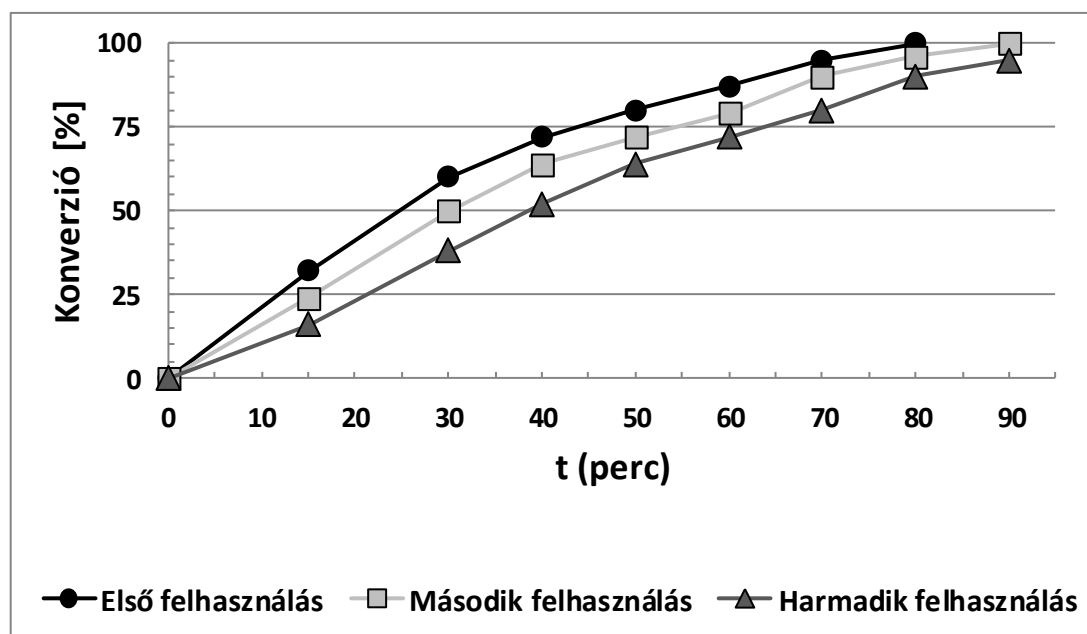
Amennyiben a két heterogenizált katalizátor teljesítményét hasonlítjuk össze, egy korábban is tapasztalt eredményre jutunk úgyszintén. A (*E*)-2-metilpent-2-énsav hidrogénezését vizsgálva és a felületre rögzített, illetve a zeolitba beépített $\text{Rh}(\text{COD})(\text{L-prolinamide})$ komplex teljesítményét összehasonlítva azt tapasztaltuk, hogy a felületre rögzített komplex aktivitása a többszöröse volt a NaY zeolit belsejébe beépített komplex aktivitásának [97]. A zeolitba beépített komplex esetében az aktívhely a zeolit belsejében található, míg a felületre rögzített komplex esetében a felületen. Más szóval a felületre rögzített komplex jobban hozzáférhető a reaktánsok számára, mint a zeolit belsejében található komplex. A mostani kísérletsorozatban is hasonló következtetésre jutottunk annak ellenére, hogy az észlelt különbség nem volt olyan kifejezett, mint a korábban tapasztalt.

A kevésbé várt tapasztalat az volt, hogy a $\text{Fe}(\text{Pc})/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátor nemcsak a $\text{Fe}(\text{Pc})/\text{NaY}$ katalizátornál mutatott nagyobb TOF értéket, de a homogén $\text{Fe}(\text{Pc})$ katalizátornál is. Ez a tény pedig azzal értelmezhető, hogy nem a felülethez kötött katalizátor esetében kaptunk nagyobb katalitikus aktivitást, hanem a homogén komplex esetében mértünk a valóságosnál kisebb fajlagos katalitikus aktivitást. A kisebb fajlagos aktivitás oka az lehet, hogy a TOF számításánál a homogén komplex esetében a $\text{Fe}(\text{Pc})$ teljes bemért mennyiségét figyelembevettük, de a valóságos komplex koncentráció ennél kisebb volt, tekintettel a $\text{Fe}(\text{Pc})$ nagyon rossz oldékonyságára bármilyen oldószerben. Így a valóban hatásos komplexkoncentráció kisebb lehet, mint amit a számításnál figyelembevettünk. Az Al_2O_3 felületéhez rögzített $\text{Fe}(\text{Pc})$ komplex esetében viszont a vas(II)-ftalocianin teljes mennyiségben molekulárisan diszpergált formában van jelen, ezért az ebben az esetben mért TOF értékek közelebb vannak a $\text{Fe}(\text{Pc})$ komplex valóságos katalitikus aktivitásához, mint a homogén komplex esetében mért értékek.

A heterogenizált katalizátorok egyik legfontosabb előnye az újrafelhasználhatóság, amely a költségeket csökkenti, mivel az új katalizátor beszerzése és működésbe állítása mindig költséges, ráadásul az elhasznált katalizátorok kezeléséről is gondoskodni kell. Ezért vizsgáltuk az általunk készített heterogenizált katalizátorok újrafelhasználhatóságát is. Ebből a szempontból az a fontos kérdés, hogy stabilis-e a katalizátor, azaz megőrzi-e az aktivitását az újrafelhasználás során.

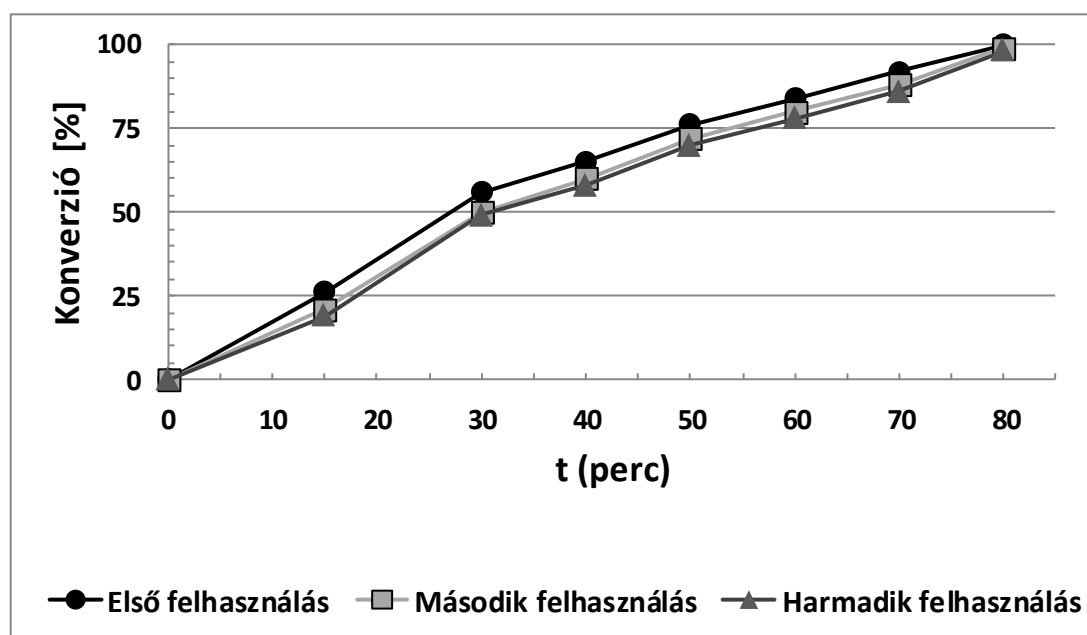
Mindkét katalizátornál elvégeztük az újrahasznosíthatóság vizsgálatát, azaz a reakciót követően elválasztottuk a katalizátort a reakcióelegytől és minden további kezelés nélkül új reakciót indítottunk el velük. A második reakció után az előbbi folyamatot még egyszer megismételtük. Eredményeinket a 4.10. és a 4.11. ábrán foglaltuk össze, amely ábrák jól mutatják, hogy mind a zeolit belsejébe zárt illetve az Al_2O_3 felületére rögzített vas(II)-ftalocianin aktív volt, három egymást követő reakcióban. Ezen kívül láthatóak a két katalizátor közötti igen fontos különbségek is.

A felülethez rögzített komplexek stabilitása a rögzítés erősségétől függ. Minél erősebb a kötés, annál stabilisabb a katalizátor. Az Augustine által kidolgozott módszerrel elkészített katalizátor $[\text{Fe}(\text{Pc})/\text{Al}_2\text{O}_3]$, egy ilyen típusú katalizátor volt. Ennél a katalizátornál az egymást követő reakciók során folyamatos csökkenést tapasztaltunk az aktivitásban.



4.10. Ábra: A $\text{Fe}(\text{Pc})/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátor újrafelhasználási vizsgálatai három egymást követő reakcióban

A zeolitba épített komplex esetében viszont csak az első reakció után tapasztaltunk kismértékű aktivitáscsökkenést, de ezt követően az aktivitások már közel egyformák voltak. Ez a tény valószínűleg úgy értelmezhető, hogy a Fe(Pc)/NaY szintézisének egy kis mennyiségű komplex a zeolit külső felületén is maradt és ez távozik el az első felhasználás során. A második felhasználásnál ez a kismértékű leoldódás már nem mehet végbe, ezért az aktivitás közel állandó lesz.



4.11. Ábra: A Fe(Pc)/NaY katalizátor újrafelhasználási vizsgálatai három egymást követő reakcióban

Összehasonlítva a két különböző típusú heterogenizált katalizátort, azt lehet megállapítani, hogy a zeolitba beépített komplex ugyan kisebb kezdeti aktivitást mutatott, de stabilabb volt az egymást követő reakciókban, míg a kezdetben hatékonyabbnak tűnő Fe(Pc)/Al₂O₃ katalizátor folyamatosan csökkenő aktivitást mutatott. Mivel gyakorlati szempontból az aktivitás állandó volta tűnik fontosabbnak, joggal tekinthetjük hatékonyabb katalizátornak a zeolit belsejébe épített vas(II)-ftalocianint.

A már korábban is említett (*E*)-2-metilpent-2-énsav hidrogénezése során történő összehasonlításakor a felületre rögzített Rh(COD)(L-prolinamide) komplex volt az aktívabb katalizátor. Ez utóbbi rendszerben az ismételt újrafelhasználások során sem tapasztaltak jelentős aktivitáscsökkenést, ami valószínűleg azzal értelmezhető, hogy a Rh esetében jóval erősebb kötés alakul ki a fém és a heteropolisav között, mint a vas esetében [97].

A leoldódó komplex mennyiségét kétféle módon is megpróbáltuk kimutatni, egyrészt a Sheldon-tesztel, másrészt UV-VIS spektrofotometriával.

A Sheldon-teszt azt jelenti, hogy a reakció egy adott fázisában leállítjuk a reakciót, kiszűrjük a heterogenizált katalizátort a reakcióelegyből, majd a szilárd katalizátortól mentes reakció-eleggyel folytatjuk tovább a reakciót. Elvégezve a fenti tesztet azt tapasztaltuk, hogy a katalizátor eltávolítása után nem tudtunk reakciót kimutatni, ami a leoldódás nagyon csekély voltára utal. A leoldódott komplex mennyiségi meghatározása céljából megpróbáltuk a leoldódott fém mennyiségét meghatározni atomabszorpciós spektrofotométerrel (A-B 372, PerkinElmer) illetve UV-VIS spektrofotométerrel (Cary 100, Varian). Egyik módszerrel sem tudtunk értékelhető mennyiségű komplexet kimutatni, ami szintén a csekély mértékű leoldódásra utalhat.

2.2. Katalitikus transzferhidrogénezési reakciók

A vas-ftalocianin komplex katalitikus felhasználásának kiterjesztése céljából előállítottuk a fenti komplex heterogenizált változatát és alkalmaztuk a karbonilfunkció katalitikus transzferhidrogénezési reakciójában. A vas-ftalocianin komplexet gyakran alkalmazzák oxidációs reakciókban, redukcióban való alkalmazására meglehetősen kevés irodalmi példa van. A vizsgálatok további motivációját az jelentette, hogy a redukció során általában drága átmenetifém katalizátorokat használnak, amelyek kiváltása olcsó, könnyen hozzáférhető fémekkel ill. azok komplexével egy érdekes kihívást jelent.

2.2.1. Az aldehidek katalitikus transzferhidrogénezése

Különbözőképpen szubsztituált aldehidek és ketonok CTH reakcióit vizsgáltuk meg abból a célból, hogy a Fe(Pc) komplex alkalmas katalizátora lehet-e ezen reakcióknak. Közismert, hogy a propán-2-ol, mint hidrogénforrás felhasználásával történő CTH reakciókban fontos szerepet játszanak a bázisok, mind mennyiségileg, mind minőségileg. Így a reakció vizsgálatát az általánosan használt bázisokra, mint NaOH, KOH vagy *t*BuOK történő optimalizálással kezdtük, benzaldehyd kiindulási anyagot használva (4.5. táblázat).

4.5. táblázat: A bázisok mennyiségi és minőségi optimalizálása a benzaldehid Fe(Pc) által katalizált transzferhidrogénezésében

	Bázis	Mennyiség [mmol]	Hőmérséklet [°C]	Konverzió [%]
1.	NaOH	0,095	60	95,0
2.	NaOH	0,0475	60	79,5
3.	KOH	0,095	60	91,5
4.	KOH	0,0475	60	55,0
5.	<i>t</i> BuOK	0,095	60	93,0
6.	<i>t</i> BuOK	0,0475	60	62,0

Reakciókörülmények: 4 h, 2 ml propán-2-ol, 0,0038 mmol Fe(Pc), 0,38 mmol benzaldehid

A 4.5. táblázat egyértelműen azt mutatja, hogy a bázis típusa kevésbé fontos paraméter, mint a bázis mennyisége. A vizsgálatok során 0,095 mmol bázist használva 90% feletti konverziókat értünk el, míg felére csökkentve ezt a mennyiséget a konverziók jelentősen csökkentek (55%). A bázis típusának megváltoztatása viszont csak mérsékelt változást okozott a konverzióban (NaOH: 95,0%, KOH: 91,5%, *t*BuOK: 93,0 %).

Tanulmányoztuk a reakció hőmérsékletének (4.6. táblázat: 1,2,3,sor) és a katalizátor mennyiségének (4.6. táblázat: 4,5,6 sor) a hatását a reakció sebességére. A hőmérsékletet 40°C-ról 80 °C-ra emelve nőtt a konverzió csak úgy, mint a Fe(Pc) komplex mennyiségének a növelésével. Tekintettel arra, hogy a komplex mennyiségének növelése nem túl jelentősen emelte meg a konverziót, az optimális körülményekhez a 0,0038 mmol Fe(Pc) használatát találtuk megfelelőnek.

4.6. táblázat: A hőmérséklet és a komplex mennyiségének optimalizálása benzaldehyd katalitikus transzferhidrogénezésében Fe(Pc) katalizátor jelenlétében

	Hőmérséklet [°C]	Katalizátor mennyisége [mmol]	Konverzió [%]
1.	40	0,0038	50
2.	60	0,0038	80
3.	80	0,0038	92
4.	60	0,0019	72
5.	60	0,0038	80
6.	60	0,0057	85

Reakciókörülmények: 4 h , 2 ml propán-2-ol, 0,0038 mmol Fe(Pc), 0,38 mmol benzaldehyd, 0,0475 mmol NaOH

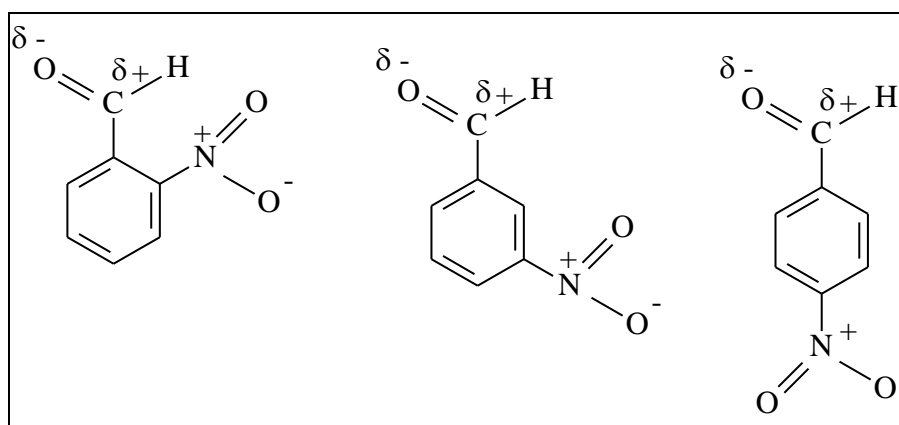
Az optimális reakciókörülmények kidolgozása után, számos különbözőképp szubsztituált benzaldehyd-származékot megvizsgáltunk (4.7. Táblázat).

4. 7. táblázat: Különböző benzaldehyd-származékok katalitikus transzferhidrogénezése homogén fázisú Fe(Pc) katalizátorral

	Kiindulási anyag	Termék	Konverzió [%]
1	benzaldehyd	benzil-alkohol	> 99
2	2-MeO-benzaldehyd	2-MeO-benzil-alkohol	> 99
3	4-NO ₂ -benzaldehyd	4-NO ₂ -benzil-alkohol	91
4	3-NO ₂ -benzaldehyd	3-NO ₂ -benzil-alkohol	57
5	2-NO ₂ -benzaldehyd	2-NO ₂ -benzil-alkohol	25
6	4-Cl-benzaldehyd	4-Cl-benzil-alkohol	> 99
7	2,4-diMeO-benzaldehyd	2,4-diMeO-benzil-alkohol	98
8	4-OH-benzaldehyd	4-OH-benzil-alkohol	0

Reakciókörülmények: 4 h, 80 °C, 2 ml propán-2-ol, 0,0038 mmol Fe(Pc), 0,38 mmol aldehid, 0,095 mmol NaOH

A 4.7. táblázat szerint a vizsgált aldehidek nagy többségének CTH reakcióját kiemelkedő aktivitással katalizálta a Fe(Pc) komplex. Az egyedüli kivétel a 4-OH-benzaldehyd volt, amely nem alakult át, valószínűleg azért, mert a jelenlévő OH szubsztituens erősen koordinálódik a Fe(Pc) komplexhez, ezáltal lemérgezi azt. Az elektronadónó szubsztituensekkel, mint a MeO- és a diMeO-csoportokkal rendelkező származékok (4.7. Táblázat: 2,7 sor), de még a 4-Cl-benzaldehyd is majdnem teljes konverzióval reagáltak. Jelentős szubsztituenshatást észleltünk az elektronvonzó NO₂-csoportot esetén, amely a pozíciójától függő mértékben csökkentette a kiindulási vegyületek konverzióját. A legkisebb csökkenést a *p*-helyzetben a legnagyobbat az *o*-helyzetben eredményezte (4.7. Táblázat: 3,4,5 sor). Ez a tapasztalat nagy valószínűséggel úgy értelmezhető, hogy a formilcsoport pozitív szénatomja és a pozitív nitrogénatom közötti taszítóhatás növeli az aktiválási energiát és ezzel értelemszerűen csökkenti a konverziókat is. Ez a taszító hatás természetesen annál kisebb, minél távolabb vannak ezek a töltések egymástól.



4.12. ábra: Az elektronvonzó, *o*-, *m*-, *p*-pozícióban elhelyezkedő NO₂-csoport hatásának valószínű értelmezése a transzferhidrogénezési reakcióban

Ebbe az értelmezésbe jól beleillik az a tapasztalat, hogy a *p*-helyzetben elhelyezkedő Cl-csoport esetében sem észleltünk konverziócsökkenést.

Közismert, hogy a katalitikus folyamatok ipari alkalmazása során a heterogén katalizátorokat részesítik előnyben homogén analógjaikkal szemben, az előbbieket könnyű kezelhetősége és potenciális újrafelhasználhatósága miatt. Ebből a megfontolásból kiindulva előállítottuk az immobilizált változatát a Fe(Pc) komplexnek és azt alkalmaztuk fenti reakcióban, illetve spektroszkópiai eljárással jellemeztük is azt (4.1.3. fejezet). Az alkalmazandó heterogénizált Fe(Pc) mennyiségét a már korábban elvégzett fémtartalom vizsgálat alapján (35,8 μmol vas/g Fe(Pc)/Al₂O₃ katalizátor) kerekítve 0,12 g-ban határoztuk meg. Ezzel a mennyiséggel és a homogén közegű vizsgálatok optimális körülményével igen

gyenge átalakulást figyelhattunk meg a benzaldehid esetében. Mivel a konverzió a reakciókörülmények változtatása után sem volt megfelelő, elkezdtek növelni, illetve csökkenteni a $\text{Fe}(\text{Pc})/\text{Al}_2\text{O}_3$ mennyiségét a reakciókban. Ekkor a katalizátor mennyiségének a csökkentése konverziónövekedést eredményezett. Ezután a 0,08 g katalizátormennyiséget tovább csökkentettük 0,04 g-ra és a 4.8. táblázatban látható körülmények mellett kitűnő konverziós értéket értünk el.

4.8. táblázat: A benzaldehid katalitikus transzferhidrogénezésének optimalizálása

$\text{Fe}(\text{Pc})/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátoron

$\text{Fe}(\text{Pc})/\text{Al}_2\text{O}_3$ [g]	Reakcióidő [h]	NaOH [mmol]	Konverzió [%]
0,12	4	0,095	4
0,12	6	0,19	6
0,16	6	0,19	4
0,08	6	0,19	12
0,04	6	0,19	>99
0,04	4	0,095	11

Reakciókörülmények: 80 °C, 2 ml propán-2-ol, 0,38 mmol benzaldehid

A katalizátor mennyiségének csökkentésével emelkedő konverzió a legvalószínűbben úgy magyarázható, hogy a hordozó képes megkötni a NaOH-t, így annak csökkenésével csökken a reakció sebessége. Ugyanakkor a 2 ml folyadékfázishoz hozzáadott 0,12 g hordozós katalizátor egy elég sűrű diszperz rendszert képez, ami rontja a keverés határfokát, amely hatással van a reakció konverziójára is. Egy további adalék lehet a magyarázathoz az a kísérleti tény, amelyet az oxidációs reakciókban a heterogenizált és a homogén komplexek összehasonlítása során már észleltünk, nevezetesen, hogy a heterogenizált komplex nagyobb specifikus aktivitással bír, mint homogén analógja. Ezt a tényt akkor a $\text{Fe}(\text{Pc})$ rossz oldékonyságával hoztuk kapcsolatba, miáltal az aktív komplex mennyiség kevesebb lehet, mint a bemért mennyiség.

A fent leírt módon, optimalizált körülmények között megvizsgáltuk a különbözőképpen szubsztituált benzaldehid-származékok CTH reakcióit $\text{Fe}(\text{Pc})/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátorral (4.9. táblázat).

4.9. táblázat: A benzaldehyd-származékok katalitikus transzferhidrogénezése Fe(Pc)/Al₂O₃ katalizátoron

	Kiindulási anyag	Termék	Konverzió [%]
1	benzaldehyd	benzilalkohol	> 99
2	2-MeO-benzaldehyd	2-MeO-benzilalkohol	> 99
3	4-NO ₂ -benzaldehyd	4-NO ₂ -benzilalkohol	85,5
4	3-NO ₂ -benzaldehyd	3-NO ₂ -benzilalkohol	67
5	2-NO ₂ -benzaldehyd	2-NO ₂ -benzilalkohol	33
6	4-Cl-benzaldehyd	4-Cl-benzilalkohol	70
7	2,4-diMeO-benzaldehyd	2,4-diMeO-benzilalkohol	97

Reakciókörülmények: 6 h, 80 °C, 2 ml propán-2-ol, 0,04 g Fe(Pc)/Al₂O₃, 0,19 mmol NaOH, 0,38 mmol aldehid

A 4.9. táblázat jól mutatja, hogy a vizsgált aldehidek mindegyike redukálható volt a megfelelő alkoholokká jó és kiváló konverzióval az optimális reakciókörülmények között. Másszóval bizonyítottuk, hogy a heterogénizált Fe(Pc) komplex jó katalizátora a különböző aldehidek CTH reakcióinak.

2.2.2. A ketonok katalitikus transzferhidrogénezése

Az aldehidek CTH reakcióinak tanulmányozása után kiterjesztettük vizsgálatainkat a ketonokra is. Közismert, hogy a ketonok karbonilfunkciója kevésbé reaktív, mint az aldehideké, így a reakció tanulmányozását ismét optimalizálási vizsgálatokkal kezdtük. Kiindulási anyagunk az acetofenon volt és a reakcióidő optimalizálása során azt tapasztaltuk, hogy 8 óra alatt még nem volt megfelelő a konverzió, a 16 órás reakció idő viszont csak 4 %-os emelkedést eredményezett a konverzióban. Ezért az optimális reakcióidőnek a 12 órát találtuk. Az aldehidekhez hasonlóan, a hőmérsékletének is hatása van a konverziókra, így az acetofenon esetében is optimalizáltuk a reakció hőmérsékletét. Eredményeink azt igazolják, hogy a ketonok esetében a hőmérséklet szerepe kifejezettebb, mint az aldehideknél, nevezetesen 40 °C-on alig tapasztaltunk átalakulást és még 60 °C-on is csak csekély eredményt

kaptunk. Viszont 80 °C-on ugrásszerűen megnőtt a kapott konverzió értéke, ezért a további vizsgálatokat ezen a hőmérsékleten végeztük. Ezt követően az aldehidekhez hasonlóan a bázisok mennyiségét és típusát optimalizáltuk (4.10. táblázat).

4.10. táblázat: Különböző bázisok optimalizálása acetofenon katalitikus transzferhidrogénezésében Fe(Pc) katalizátoron

	Bázis	Mennyiség [mmol]	Konverzió [%]
1.	NaOH	0,095	52
2.	NaOH	0,19	82
3.	NaOH	0,38	95
4.	KOH	0,19	33
5.	<i>t</i> BuOK	0,19	49

Reakciókörülmények: 12 h, 80 °C, 2 ml propán-2-ol, 0,0038 mmol Fe(Pc), 0,38 mmol acetofenon

A 4.10. táblázatból az aldehideknél tapasztaltakkal megegyező következtetést vonhatunk le, nevezetesen a bázis mennyisége fontosabb a reakció szempontjából, mint a bázis típusa. Láthatjuk, hogy 0,19 mmol NaOH csak 82 % -s konverziót adott, míg 0,38 mmol NaOH már több mint 90 %-s konverziót eredményezett. Ugyanez a mennyiség a KOH-ból és a *Kt*BuO-ból 33 ill. 49 %-s konverzióval reagált, ami azt jelenti, hogy az optimális bázis ebben az esetben is a NaOH. Optimalizáltuk a katalizátor mennyiségét is 0.19 mmol NaOH-t használva, 0,0019 mmol Fe(Pc) alkalmazásával az acetofenon 64 %-s konverziót adott, míg 0,0038 mmol Fe(Pc) használatával 82%-t. A katalizátor mennyiségének további növelése már nem növelte a konverziót, mert 0,0057 mmol Fe(Pc) csak 77 % konverziót eredményezett. Így a katalizátor mennyiségének optimuma 0,0038 mmol.

Az optimális reakciókörülmények között tanulmányoztuk a különbözőképp szubsztituált acetofenon-származékok CTH reakcióját (4.11. táblázat).

4.11. táblázat: Különböző acetofenon-származékok katalitikus transzferhidrogénezése homogén fázisú Fe(Pc) katalizátorral

	Kiindulási anyag	Termék	Konverzió [%]
1.	acetofenon	1-feniletanol	96
2.	4-Me-acetofenon	1-(4-Me-fenil)etanol	86
3.	4-MeO-acetofenon	1-(4-MeO-fenil)etanol	63
4.	3,5-diMeO-acetofenon	1-(3,5-diMeO-fenil)etanol	42

Reakciókörülmények: 12 h, 80 °C, 2 ml propán-2-ol, 0,0038 mmol Fe(Pc), 0,38 mmol NaOH, 0,38 mmol kiindulási anyag

A 4.11. táblázatból látható, hogy a szubsztituált ketonok mindegyike kevésbé volt reaktív, mint az acetofenon, annak ellenére, hogy a szubsztituensek mind elektronküldő szubsztituensek voltak. Ez a megfigyelés különbözik az aldehideknél tapasztalt reaktivitástól, hiszen abban az esetben az elektronküldő csoportokkal szubsztituált kiindulási anyagok kiemelkedő konverzióval reagáltak. Véleményünk szerint ez az ellentmondás az adott karbonilfunkciók reaktivitásbeli különbözőségével magyarázható.

A heterogenizált komplexünket is felhasználtuk a ketonok CTH reakciójában, eredményeinket a 4.12. táblázatban foglaltuk össze.

4.12. táblázat: Különböző acetofenon-származékok katalitikus transzferhidrogénezése Fe(Pc)/Al₂O₃ katalizátoron

	Kiindulási anyag	Termék	Konverzió [%]
1.	acetofenon	1-feniletanol	90
2.	4-Me-acetofenon	4-Me-1-feniletanol	71
3.	4-MeO-acetofenon	4-MeO-1-feniletanol	30
4.	3,5-diMeO-acetofenon	3,5-diMeO-1-feniletanol	22

Reakciókörülmények: 12 h, 80 °C, 2 ml propán-2-ol, 0,04 g Fe(Pc)/Al₂O₃, 0,38 mmol NaOH, 0,38 mmol kiindulási anyag

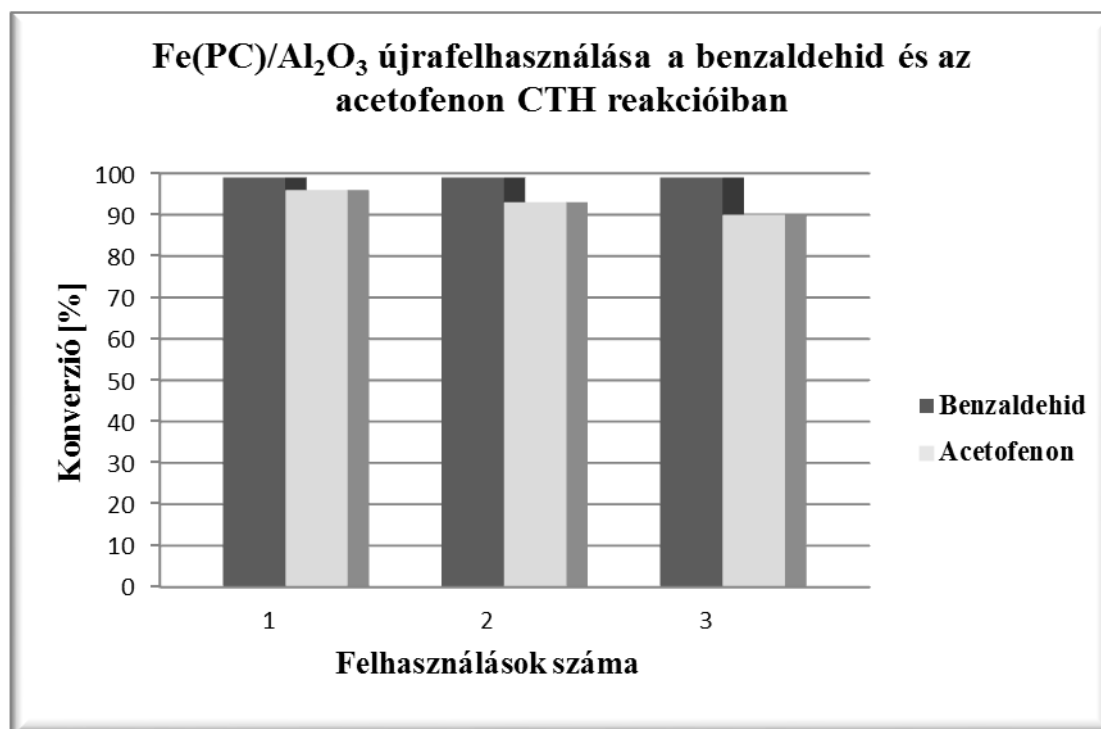
Az alkalmazott reakciókörülmények megegyeztek a homogén fázisú reakcióknál használtakkal, illetve a heterogén katalizátor mennyisége 0,04 g volt. Ez volt az a mennyiség, amit az aldehidek esetében optimálisnak találtunk.

A 4.12. táblázatban láthatjuk, hogy az acetofenon-származékok mindegyike aktív volt heterogén katalizátort alkalmazva is. Az egyes szubsztituensek hatása megegyezett a homogén fázisú reakciókban tapasztaltakkal, bár a konverziók valamivel alacsonyabbak voltak, de tendencia hasonló volt.

2.2.3. A heterogén Fe(Pc)/Al₂O₃ katalizátor újrafelhasználási vizsgálatai

A heterogenizált komplexek egyik legfontosabb előnyös tulajdonsága, az újrafelhasználhatóság, amely egy kritikus pont, ha a komplex drága és/vagy nehezen előállítható. A vas(II)-ftalocianin nem drága és könnyen hozzáférhető, ennek ellenére a gyakorlati alkalmazás szempontjából fontos lehet az ismételt felhasználás. Ezért 3 egymást követő kísérletben használtuk újra a felületre rögzített Fe(Pc) komplexünket benzaldehyd és acetofenon kiindulási anyagokat alkalmazva.

4.13. ábra: A Fe(Pc)/Al₂O₃ katalizátor újrafelhasználhatósági vizsgálata a benzaldehyd és az acetofenon katalitikus transzferhidrogénezésében



Reakciókörülmények:

6 h, 80 °C, 2 ml propán-2-ol, 0,04 g Fe(Pc)/Al₂O₃, 0,19 mmol NaOH, 0,38 mmol benzaldehyd;
12 h, 80 °C, 2 ml propán-2-ol, 0,04 g Fe(Pc)/Al₂O₃, 0,38 mmol NaOH, 0,38 mmol acetofenon

A 4.13. ábrán láthatjuk az újrafelhasználhatósági vizsgálatok eredményét, ahol a benzaldehid esetében nem tapasztaltunk konverziócsökkenést három egymás utáni reakcióban sem, míg az acetofenon esetében megfigyeltünk egy kismértékű konverziócsökkenést. Ezekkel az eredményekkel bizonyítottuk, hogy a $\text{Fe}(\text{Pc})/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátor hatékonyan működik az újrafelhasználási reakciókban is, így képes lehet a sokkal drágább nemesfém komplexek kiváltására.

V. Összefoglalás

Doktori értekezésem elkészítése során fém-ftalocianin katalizátorok készítésével és katalitikus tulajdonságainak vizsgálatával foglalkoztam. Tekintettel arra, hogy a ftalocianin komplexek egy része egészségre és környezetre nézve ártalmatlanok, előállításuk viszonylag egyszerű és gazdaságos, ugyanakkor bizonyítottan kiváló katalitikus tulajdonságokat mutatnak, megfelelnek az ideális katalizátorok kritériumainak.

Vizsgálataink során különböző fém-ftalocianin komplexeket és immobilizált változataikat állítottuk elő és alkalmaztuk őket oxidációs és redukációs folyamatokban. Vizsgálataink végső célja mind az oxidációs, mind a hidrogénezési reakciók esetén az volt, hogy olyan heterogén katalizátort sikerüljön előállítani, amely megfelelő aktivitással és szelektivitással rendelkezik. Közismert a heterogén katalizátorok preferenciája homogén megfelelőikkel szemben az iparban, mert könnyebben kezelhetőek, a reakcióelegyből egyszerűen kiszűrhetők és újra felhasználhatók. Ez utóbbi, egy fontos, elvárt követelmény mind gazdasági, mind a környezetvédelmi szempontból. Vizsgálataink során ezért összehasonlítást végeztünk egyrészt a homogén és heterogénizált komplexeken végbemenő reakciók között, másrészt a különböző heterogénizálási eljárásokkal kapott katalizátorok között is.

A fém-ftalocianinok oxidációs reakcióban mutatott aktivitásának vizsgálatára előállítottunk, és az ún. „sötét” oxidációban alkalmaztunk egy sorozat fém-ftalocianin komplexet. Vizsgáltuk a Ni(Pc), Co(Pc), Fe(Pc), Ti(Pc), Cu(Pc), Si(Pc), Zn(Pc), Al(Pc) komplexeket oxidálószerekkel kombinálva a 4-klórfenol oxidatív lebontásában. A 4-klórfenol az ivóvizek tipikus szennyező komponense, hiszen a vizek klórozása miatt, ez utóbbi reakció a nyomokban ott lévő fenolt 4-klórfenollá alakítja.

Vizsgálatainkat a különböző fém-ftalocianin komplexek katalitikus aktivitásának összehasonlításával kezdtük, a 4-klórfenol degradációjában, H_2O_2 oxidálószer jelenlétében. Elvégeztük a reakciók optimalizálását, valamint a különböző oxidálószer összehasonlítását, és arra a megállapításra jutottunk, hogy a Fe(Pc) katalizátor és a *t*-BuOOH a legalkalmasabb rendszer a 4-klórfenol elbontására az ún. „sötét” oxidációban.

Közismert, hogy az ipari alkalmazás a heterogén katalizátorokat részesíti előnybe, homogén analógjaikkal szemben, az előbbieket könnyű kezelhetősége és potenciális újra felhasználhatósága miatt. Ezért előállítottuk a Fe(Pc) komplex immobilizált formáját két különböző eljárással, és az immobilizált katalizátorokat is alkalmaztuk a korábban leírt oxidációs reakcióban.

A homogén és a heterogenizált katalizátorok összehasonlításakor azt tapasztaltuk, hogy a $\text{Fe}(\text{Pc})/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátor nem csak a $\text{Fe}(\text{Pc})/\text{NaY}$ katalizátornál mutatott nagyobb TOF értéket, de a homogén $\text{Fe}(\text{Pc})$ katalizátornál is. Ezt a tényt úgy értelmeztük, hogy nem a felülethez kötött katalizátor esetében kaptunk nagyobb katalitikus aktivitást, hanem a homogén komplex esetében mértünk a valóságosnál kisebb fajlagos katalitikus aktivitást. A kisebb fajlagos aktivitás oka az lehet, hogy a TOF számításánál a homogén komplex esetében a $\text{Fe}(\text{Pc})$ teljes bemért mennyiségét vettük figyelembe, de a valóságos komplexkoncentráció ennél kisebb volt, tekintettel a $\text{Fe}(\text{Pc})$ nagyon rossz oldékonyságára bármilyen oldószerben. Így a valóban hatásos komplexkoncentráció kisebb lehet, mint amit a számításnál figyelembe vettünk.

A heterogenizált katalizátorok egyik legfontosabb előnye az újrafelhasználhatóság. Ebben a tekintetben a legfontosabb kérdés, hogy stabilis-e a katalizátor, azaz megőrzi-e az aktivitását az újrafelhasználás során. Eredményeink azt igazolták, hogy mindkét katalizátor újra felhasználható volt, 3 egymást követő kísérletben. A két katalizátor viszont eltérő módon viselkedett, nevezetesen a zeolitba beépített komplex ugyan kisebb kezdeti aktivitást mutatott, de stabilabb volt az egymást követő reakciókban, míg a kezdetben hatékonyabb $\text{Fe}(\text{Pc})/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátor folyamatosan csökkenő aktivitást mutatott. Mivel gyakorlati szempontból az aktivitás állandó volta tűnik fontosabbnak, joggal tekinthetjük hatékonyabb katalizátornak a zeolit belsejébe beépített vas(II)-ftalocianin komplexet.

Az oxidációs reakciók vizsgálatát követően a vas-ftalocianin komplex katalitikus felhasználásának kiterjesztése céljából, vizsgáltuk alkalmazhatóságát a karbonilfunkció katalitikus transzferhidrogénezési reakciójában. A vas-ftalocianin komplexet gyakran alkalmazzák oxidációs reakciókban, redukcióban való alkalmazására viszont meglehetősen kevés irodalmi példa van. A vizsgálatok további motivációját az jelentette, hogy a redukció során általában drága átmenetifémeket tartalmazó katalizátorokat használnak, amelyek kiváltása olcsó, könnyen hozzáférhető fémekkel ill. azok komplexeivel nagy kihívást jelent.

A $\text{Fe}(\text{Pc})$ komplex alkalmazhatóságának vizsgálatára a katalitikus transzferhidrogénezési reakciókban számos különbözőképpen szubsztituált aldehid és keton CTH reakcióját tanulmányoztuk. Először a benzaldehid esetében optimalizáltuk a reakciót, a hozzáadott bázis minősége és mennyisége, az alkalmazott katalizátor mennyisége és a hőmérséklet, valamint a reakcióidő tekintetében. Majd az optimális körülmények között elvégeztük a benzaldehid-származékok CTH reakcióit és azt tapasztaltuk, hogy az OH-csoporttal szubsztituált származékot kivéve, a többi származék aktív volt. Az OH-csoporttal szubsztituált származék inaktivitását azzal értelmeztük, hogy az OH-szubsztituens erősen

koordinálódik a Fe(Pc) komplexhez, ezáltal lemérgezi azt. Jelentős szubsztituenshatást is észleltünk, nevezetesen az elektrondonáló szubsztituenseket tartalmazó származékok, mint a MeO-csoport és a diMeO-csoport, de még 4-Cl-benzaldehyd is majdnem teljes konverzióval reagáltak. Az elektronzó szubsztituensek, mint például az NO₂-csoport, csökkentették a konverziót a pozíciójuktól függő mértékben. A legkisebb csökkenést a *p*-helyzetben, a legnagyobbat az *o*-helyzetben eredményezték. Ez a tapasztalat nagy valószínűséggel úgy értelmezhető, hogy a formilcsoport pozitív szénatomja és a pozitív nitrogén közötti taszítóhatás növeli az aktiválási energiát és ezzel értelemszerűen csökkenti a konverziókat is. Ez a taszító hatás természetesen annál kisebb, minél távolabb vannak ezek a töltések egymástól.

A homogén közegű vizsgálatok után az Al₂O₃ felületéhez rögzített Fe(Pc) komplexet is alkalmaztuk az aldehidek katalitikus transzferhidrogénezésében. A reakciót a heterogén körülmények között is optimalizáltuk, majd az optimális körülmények között elvégeztük a korábbi szubsztituált származékok CTH reakcióit. Eredményeink azt igazolták, hogy a vizsgált aldehidek mindegyike redukálható volt a megfelelő alkoholokká, jó és kiváló konverzióval. Más szóval bizonyítottuk, hogy a heterogénizált Fe(Pc) komplex jó katalizátora a különböző aldehidek CTH reakcióinak.

Az aldehidek redukcióinak vizsgálata után a ketonok redukációjára tértünk rá, és az aldehidekhez hasonlóan kidolgoztuk az optimális körülményeket. Tekintettel arra, hogy a ketonok funkciós csoportja kevésbé reaktív, mint az aldehideké, a körülmények sem egyezhettek meg. Az optimalizáláshoz acetofenon kiindulási anyagot használtunk. Az optimális körülmények között először homogén, majd heterogén körülmények között is elvégeztük a különböző acetofenon-származékok CTH reakcióit.

Eredményeink azt igazolták, hogy a szubsztituált ketonok mindegyike kevésbé volt reaktív, mint az acetofenon, annak ellenére, hogy a szubsztituensek mind elektronszívók voltak. Ez a megfigyelés különbözik az aldehideknél tapasztalt reaktivitástól, hiszen abban az esetben az elektronszívó csoportokkal szubsztituált kiindulási anyagok kiemelkedő konverzióval reagáltak. Véleményünk szerint ez az ellentmondás az adott karbonilfunkciók reaktivitásbeli különbözőségével magyarázható.

A heterogén körülmények között végrehajtott CTH reakciók azt mutatták, hogy az acetofenon-származékok ilyen körülmények között is aktívak voltak. Az egyes szubsztituensek hatása megegyezett a homogén fázisú reakciókban tapasztaltakkal, bár a konverziók valamivel alacsonyabbak voltak, de tendencia hasonló volt.

A heterogenizált komplexek egyik legfontosabb előnyös tulajdonsága, az újrafelhasználhatóság, amely kritikus pont, ha a komplex drága és/vagy nehezen előállítható. A vas(II)-ftalocianin nem drága és könnyen hozzáférhető, ennek ellenére a gyakorlati alkalmazás szempontjából fontos lehet az ismételt felhasználás.

Eredményeink azt igazolták, hogy az Al_2O_3 hordozó felületére rögzített $\text{Fe}(\text{Pc})$ komplex 3 egymást követő felhasználás során is aktív volt. A benzaldehyd, mint kiindulási anyag tekintetében a konverzió nem csökkent az egymást követő kísérletekben, míg az acetofenon esetében kismértékű csökkenést tapasztaltunk.

Az újrafelhasználási kísérletek azt bizonyítják, hogy sikerrel valósítottuk meg célkitűzésünket, nevezetesen kifejlesztettünk egy olyan olcsó, heterogén katalizátort, amely megfelelő aktivitással katalizálja az aldehidek és ketonok CTH reakcióit. Sikerrel teljesítettük azt a motivációnkat is, hogy a drága átmeneti fémeket (Ru, Ir) tartalmazó katalizátorokat egy könnyen hozzáférhető, olcsó fémből (Fe) felépülő katalizátorral helyettesítsük a redukációs reakciókban.

VI. Summary

During my work I prepared several metal-phthalocyanines and I examined their catalytic applications. Most phthalocyanines are harmless materials, furthermore their preparations simple and economical. Nevertheless, they can show high catalytic activity, so they are ideal catalysts.

Metal-phthalocyanine complexes and their heterogenized forms were prepared and applied in oxidation and reduction reactions. Our aim was to prepare such catalysts to be applied in oxidation and reduction reactions with high activity and selectivity.

It is well-known that heterogenized catalysts are preferred in the industry because of their easy handling and recyclability. This is a very important requirement for costs and the environment, too. We compared the performance of the homogeneous and heterogenized catalysts, prepared by two different methods.

Several metal-phthalocyanine complexes (Ni(Pc), Co(Pc), Fe(Pc), Ti(Pc), Cu(Pc), Si(Pc), Zn(Pc), Al(Pc)) were prepared and applied in the oxidative degradation of 4-chlorophenol with different oxidants (darktype of oxidation).

4-Chlorophenol is a typical contaminant of drinking water because it is formed by the chlorination of water when a little amount of phenol is present.

We started our investigations to compare the catalytic activity of several metal-phthalocyanine complexes in the oxidative degradation of 4-chlorophenol using H_2O_2 , as oxidant.

We optimized the reaction conditions as well as compared the different oxidants and we found that Fe(Pc) in the presence of *t*-BuOOH was the most suitable catalyst for the degradation of 4-chlorophenol without light.

The most important advantages of heterogenized catalysts are easy handling and recyclability. Therefore, the Fe(Pc) complex was immobilized in two different ways: anchoring on the Al_2O_3 surface and encapsulation inside NaY zeolite, by intrazeolite synthesis. The catalytic performances were compared in the same oxidative degradation of 4-chlorophenol.

We calculated the specific rate at 15 min and made a comparison. With this comparison we could see that the anchored catalyst has a little higher activity than the homogeneous complex, meanwhile the TOF of the encapsulated one was somewhat lower. Probably the anchored catalyst did not have higher catalytic activity, only we measured lower activity in case of homogeneous form. The cause of this would be that the whole amount of

homogeneous catalyst was taken into consideration to calculate the TOF, but the actual complex concentration was lower because of the insufficient dissolution of Fe(Pc). So the real effective complex concentration may be lower than in the calculation.

It is very important that the heterogenized catalyst have to preserve its stability and activity during reuse. Both immobilized samples were applied in three subsequent runs and we could observe the following: the „ship-in-a-bottle“ type catalyst had the higher TOF but it started to lose its activity in each run. The activity of the Fe(Pc)/NaY catalyst decreased after the first run, but it was constant in an additional run. This means that the zeolite encapsulated catalyst preserved its activity, so it is a more efficient and stable catalyst in the oxidative degradation of 4-chlorophenol.

After the examination of the oxidation reactions we wanted to extend the catalytic application of iron-phthalocyanine.

An interesting challenge would be to apply the Fe(Pc) catalyst in the catalytic transfer hydrogenation in order to replace the expensive metals like Rh, Ru with an easily available, cheap metal such as iron.

Iron-phthalocyanine was applied in the catalytic transfer hydrogenation of different aldehydes and ketones, in the presence of base and 2-propanol.

First, the bases and their amounts, the temperature, the amount of catalyst and the reaction time were optimized in homogeneous conditions using benzaldehyde.

In the optimum conditions several differently substituted aldehydes were hydrogenated. All substituted benzaldehyde derivatives were active in this reaction except for 4-hydroxybenzaldehyde because it is likely that the OH-group coordinated to the Fe(Pc) complex therefore the catalyst lost its activity.

Excellent conversion was obtained for benzaldehydes, substituted with electron donating groups, like MeO and diMeO, even 4-Cl-benzaldehyde yielded almost total conversion. The electron withdrawing group, such as NO₂, decreased the conversion. The smallest decrease was observed in *p*-position and the highest in *o*-position. We can explain this phenomenon, namely the positively-charged carbon atom of formyl group and positively-charged nitrogen atom of nitro group are repelled by each other so the activation energy is the highest if the NO₂-group is in *o*-position and the smallest in *p*-position.

Among the heterogenized Fe(Pc) catalysts, the anchored version [Fe(Pc)/Al₂O₃] was used in the hydrogenation reactions of aldehydes and ketones, as well. In the first case we worked out the optimum conditions in the heterogenized reactions and after the previously used aldehydes were hydrogenated by Fe(Pc)/Al₂O₃ catalyst. The examined aldehydes could

yield the corresponding alcohol with good and excellent conversions so we could make sure that the heterogenized Fe(Pc) complex is a functional catalyst for the catalytic transfer hydrogenation of aldehydes.

After the hydrogenation of aldehydes we wanted to investigate the reduction of ketones, so first we worked out the optimum conditions like in case of the aldehydes. The starting material was acetophenone.

It is well known that the carbonyl groups of ketones have lower activities in reduction reactions so the conditions had to be different.

In the optimum conditions, several differently substituted ketones were hydrogenated in homogeneous and heterogeneous conditions.

The different substituted derivatives of acetophenone had lower activities in catalytic transfer hydrogenations than acetophenone, although the substituents were electron donating groups and this fact is different from the reactions of aldehydes where these EDG substituted derivatives provided excellent conversions. The cause of this would be the different reactivity of aldehydes and ketones.

We applied the Fe(Pc)/Al₂O₃ catalyst in CTH of the previously used ketones and we could see that there were active in heterogeneous conditions, too. The substituents showed similar effects as in the homogeneous reactions, although the conversions were lower than before.

The iron-phthalocyanine is not so expensive complex but its reuseability could be a useful and cost-effective possibility.

In the recycling experiments of Fe(Pc)/Al₂O₃ catalyst we applied three subsequent runs and the conversion of benzaldehyde did not decrease, meanwhile the conversion of acetophenone decreased a little bit. This fact was explained by the different reactivities of the two starting materials.

It is an evidence that we could develop a cheap heterogenized catalyst which can catalyze the CTH of aldehydes and ketones. This catalyst contains an iron central atom which can replace the expensive transition metals.

VII. Irodalomjegyzék

1. R.P. Linstead, *J. Am. Chem. Soc.*, (1934) 1016
2. C.C. Leznoff, A.B.P. Lever, *Phthalocyanines, Properties and Applications*, VCH, Weinheim, New York, I-IV (1993).
3. F.H. Moser, A.L. Thomas, *Phthalocyanine Compounds*, Reinhold Publ. Co., New York, Chapman and Hall, London (1963).
4. S. Antus, P. Mátyus, *Szerveskémia III.* (2005)
5. F.M. Smith, J.D. Easton, *J. Oil Colour Chem. Assoc.*, 49 (1966) 614
6. Á. Furka, *Szerves kémia*, Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest (1998)
7. N. B. Mckeown, *Phthalocyanine Materials, Synthesis, Structure and Function*, Cambridge University Press (1998)
8. P. Erk, H. Hengelsberg, *Elsevier Science*, San Diego, Conference, 19 (2003) 105–149
9. A.P. Wight, M.E. Davis, *Chem. Rev.*, 102 (2002) 3589
10. F. Silveira, S.R. Loureiro, G.B. de Galland, F.C. Stedile, J.H.Z. dos Santos, T. Teranishi, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 206 (2003) 389
11. Y. Kubota, Y. Nishizaki, H. Ikeya, M. Saeki, T. Hida, S. Kawazu, M. Yoshida, H. Fuji, Y. Sugi, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 70 (2004) 135
12. U. Schubert, *New J. Chem.*, 18 (1994) 1049
13. H. Balcar, J. Sedlacek, J. Svoboda, N. Zilkova, J. Rathousky, J. Vohlidal, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 68 (2003) 1861
14. N. Herron, G.D. Stucky, C.A. Tolman, *Inorg. Chim. Acta*, 100 (1985) 135
15. V.J. Zaharov, B.V. Romanovsky, *Vestn. Mosk. Univ., Ser. Khim.*, 18 (1977) 142
16. V.J. Zaharov, O.M. Zaharova, B.V. Romanovsky, R.E. Mardaleishvili, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 6 (1977) 133
17. D.E. De Vos, F. Thibault-Starzyk, P.P. Knops-Gerrits, P.A. Jacobs, *Macromol. Symp.*, 80 (1994) 157
18. D.E. De Vos, P.P. Knops-Gerrits, R.F. Parton, B.M. Weckhuysen, P.A. Jacobs, R.A. Schoonheydt, J. Inclusion. Phenom. Mol. Recognit. Chem., 21 (1995) 185
19. B. V. Romanovsky, A. G. Gabrielov, *J. Mol. Catal.*, 74 (1992) 293
20. U. Nagel, E. Kinzel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1986) 1098

21. J. M. Fraile, J.I. Garcia, J.A. Mayoral, A.J. Royo, *Tetrahedron Asymmetry*, 7 (1996) 2263
22. A. Adima, J. J.E. Moreau, M.W.C. Man, *J. Mater. Chem.*, 7 (1997) 2331
23. R.H. Grubbs, L.C. Kroll, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 3062
24. J.P. Collman, L.S. Hegedus, M.P. Cooke, J.R. Norton, G. Dolcetti, D.N. Marquart, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 1789
25. W. Dumont, J.C. Poulin, T.P. Daud, H.B. Kagan, H.B., *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 8295
26. D.J. Bayston, M.E.C. Polywka, in: D.E. De Vos, I.F.J. Vankelecom, P.A. Jacobs (Eds.), *Chiral Catalysts Immobilization and Recycling*, Wiley/VCH, New York, NY, 2000, pp. 211
27. D.M. Shephard, W. Zhou, T. Maschmeyer, J.M. Matters, C.L. Roper, S. Parsons, B.F.G. Johnson, M.J. Duer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 37 (1998) 2719
28. B.F.G. Johnson, S.A. Raynor, D.S. Shephard, T. Mashmeyer, J.M. Thomas, G. Sankar, S. Bromley, R. Oldroyd, L. Gladden, M.D. Mantle, *Chem. Commun.*, (1999) 1167
29. S.G. Shyu, S.W. Cheng, D.L. Tzou, *Chem. Commun.*, (1999) 2337
30. R. Augustine, S.K. Tanielyan, S. Anderson, H. Yang, *Chem. Commun.*, (1999) 1257
31. I.F.J. Vankelecom, P.A. Jacobs, in: D.E. De Vos, I.F.J. Vankelecom, P.A. Jacobs (Eds.), *Chiral Catalysts Immobilization and Recycling*, Wiley/VCH, New York, NY, 2000, pp. 21
32. B.L. Vallee, R.J.P. Williams, *Proc. Natl. Acad. Sci., USA*, 59 (1968) 498
33. R.J.P. Williams, *Eur. J. Biochem.*, 234 (1995) 363
34. B. Pugin, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 107 (1996) 273
35. R.H. Grubbs, C. Gibbons, L.C. Kroll, W.D. Bonds, Jr., C.H. Brubaker, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 2373
36. W.D. Bonds, Jr., C.H. Brubaker, Jr., E.S. Chandrasekaran, C. Gibbons, R.H. Grubbs, L.C. Kroll, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 2128
37. R.H. Grubbs, C.P. Lau, R. Cukier, C.H. Brubaker, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 4517
38. E.S. Chandrasekaran, R.H. Grubbs, C.H. Brubaker, Jr., *J. Organomet. Chem.*, 120 (1976) 49
39. M. Czakova, M. Capka, *J. Mol. Catal.*, 11 (1981) 313

40. Z.M. Michalska, M. Capka, J. Stoch, *J. Mol. Catal.*, 11 (1981) 323
41. M. Capka, A. Reissova, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 54 (1989) 1760
42. A. Sorokin, B. Meunier, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1994) 1799
43. A. Sorokin, S. De Suzzoni-Dezard, D. Poullain, J.-P. Noel, B. Meunier, *J. Am. Chem. Soc.*, 118 (1996) 7410
44. Y. Cimen, H. Türk, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 265 (2007) 237
45. Y. Cimen, H. Türk, *Applied Catalysis A: General* 340 (2008) 52
46. S. Rismayani¹, M. Fukushima, A. Sawada, H. Ichikawa, K. Tatsumi, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 217 (2004) 13
47. S. V. Barkanova, V. M. Derkacheva, O. V. Dolotova, V. D. Li, V. M. Negrimovsky, O. L. Kaliya, E. A. Luk'yanets, *Tetrahedron Letters*, 37 (10) (1996) 1637
48. L. M. Gonzalez, A. L. Villa de P., Consuelo Montes de C., A. Sorokin, *Tetrahedron Letters*, 47 (2006) 6465
49. N. Sehlotho, T. Nyokong, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 209 (2004) 51
50. S. Ellis, I. V. Kozhevnikov, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 187 (2002) 227
51. J. E. Bäckvall, R. B. Hopkins, H. Grennberg, M. Mader, A. K. Awasthi, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 5160
52. R. Raja, C. R. Jacob, P. Ratnasamy, *Catalysis Today*, 49 (1999) 171
53. R. Raja, P. Ratnasamy, *Journal of Catalysis*, 170 (1997) 244
54. A.A. Valente, J. Vital, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 156 (2000) 163
55. Masaru Ichikawa, Takuma Kimura, Atsushi Fukuoka, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 60 (1991) 335
56. Amin Ebadi, Nasser Safari, Mohammad Hassan Peyrovi, *Applied Catalysis A: General*, 321 (2007) 135
57. M. Pirouzmand, M. M. Amini, N. Safari, *Journal of Colloid and Interface Science*, 319 (2008) 199
58. Wangyang Lu, Wenxing Chen, Nan Li, Minhong Xu, Yuyuan Yao, *Applied Catalysis B: Environmental*, 87 (2009) 146
59. Hua Mei, Min Hu, Hongxia Ma, Huqing Yao, Jian Shen, *Fuel Processing Technology*, 88 (2007) 343
60. S. S. Shevade, R. Raja, A. N. Kotasthane, *Applied Catalysis A: General*, 178 (1999) 243
61. N. Rajendiran, J. Santhanalakshmi, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 245 (2006) 185

62. K.Ozoemena, N. Kuznetsova, T. Nyokong, *J. Photochem. Photobiol. A*, 139 (2001) 217
63. P. Kluson, M. Drobek, S. Krejčíková, J. Krysa, T. Cajthaml, J. Rakusan, , *Applied Catalysis B: Environmental*, 80 (2008) 321
64. P. Kluson, M. Drobek, T. Strasak, J. Krysa, M. Karaskova, J. Rakusan, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 272 (2007) 213
65. P. Kluson, M. Drobek, A. Kalaji, S. Zarubova, J. Krysa, J. Rakusan, *J. Photochem. Photobiol. A*, 199 (2008) 267
66. F.M. Braun, M.-T. Maurette, E. Oliveras, *Photochemical Technology*, Wiley, Chichester, 1991.
67. X.-F. Zhang, H.J. Xu, *J. Photochem. Photobiol. B*, 22 (1994) 235
68. C.S. Fotte, *J. Photochem. Photobiol.* 54 (1991) 659
69. R. Bonnett, *Chem. Soc. Rev.*, 24 (1995) 19
70. J. Stuart Nelson, Lih-Huei Liaw, Arie Orenstein, W. Gregory Roberts, Michael W. Berns, *J. Natl. Cancer. Inst.*, 80 (20) (1988) 1599
71. K. Kalka, N. Ahmad, T. Criswell, D. Boothman, H. Mukhtar, *Cancer Research*, 60 (2000) 5984
72. S. Kudrevich, N. Basseur, C. L. Madeleine, S. Gilbert, J. E. van Lier, *J. Med. Chem.*, 40 (24) (1997) 3897
73. M. Fadel, K. Kassab, D. A. Fadeel, *Lasers in Medical Science*, 25 (2) (2010) 283
74. P.G. Webb, *Am. Ink. Maker*, 65 (1987) 11
75. P. Milvy, K. Kay, *J. Toxicol. Environ. Health*, 4 (1978) 31
76. F.R. Wrenn, M.L. Good, P. Handler, *Science*, 113 (1951) 525
77. R. Gerdes, D. Wöhrle, W. Spiller, G. Schneider, G. Schnurpfeil, G. Schulz-Ekloff, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 111 (1997) 65
78. K. Ozoemena, N. Kuznetsova, T. Nyokong, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 176 (2001) 29
79. S. Gladiali, E. Alberico, *Chem. Soc. Rev.*, 35 (2006) 226
80. R. Noyori, M. Yamakawa, S. Hashiguchi, *J. Org. Chem.*, 66 (2001) 7931
81. F. Fache, E.Schilz, M. L. Tommasino, M. Lemaire, *Chem. Rev.*, 100 (2000) 2159
82. C. Bolm, J. Legros, J. Le Paih, L. Zani, *Chem. Rev.*, 104 (2004) 6217
83. S. Enthaler, B. Hagemann, G. Erre, K. Junge, M. Beller, *Chem. Asian J.*, 1 (2006) 598

84. S. Zhou, S. Fleischer, K. Junge, S. Das, D. Addis, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49 (2010) 8121
85. N. Meyer, A. J. Lough, R. H. Morris, *Chem. Eur. J.*, 15 (2009) 5605
86. A. A. Mikhailine, R. H. Morris, *Inorg. Chem.*, 49 (2010) 11039
87. M. I. Ikhilea, M. D. Balaa, V. O. Nyamoria, J. C. Ngilab, *Appl. Organometal. Chem.*, 27 (2013) 98
88. A. A. Mikhailine, M. I. Maishan, A. J. Lough, R. H. Morris, *J. Am. Chem. Soc.*, 134 (2012) 12266
89. D. E. Prokopchuk, J. F. Sonnenberg, N. Meyer, M. Zimmer-De Iuliis, A. J. Lough, R. H. Morris, *Organometallics*, 31 (2012) 3056
90. G. Wienhöfer, F. A. Westerhaus, R. V. Jagadeesh, K. Junge, H. Junge, M. Beller, *Chem. Commun.*, 48 (2012) 4827
91. G. Wienhöfer, F. A. Westerhaus, K. Junge, M. Beller, *Journal of Organometallic Chemistry*, 744 (2013) 156
92. S. Enthaler, G. Erre, Man Kin Tse, K. Junge, M. Beller, *Tetrahedron Letters*, 47 (2006) 8095
93. S. Enthaler, B. Spilker, G. Erre, K. Junge, Man Kin Tse, M. Beller, *Tetrahedron*, 64 (2008) 3867
94. R.L. Augustine, S.K. Tanielyan, S. Anderson, H. Yang, *Chem. Commun.*, (1999) 1257
95. R. L. Augustine, S. K. Tanielyan, N. Mahata, Y. Gao, A. Zsigmond, H. Yang, *Applied Catalysis A: General*, 256 (2003) 69
96. A. Zsigmond, I. Balatoni, F. Notheisz, Zs. Herseczky, J. Bakos, *Catal. Lett.*, 101 (2005) 195
97. A. Zsigmond, K. Bogár, F. Notheisz, *J. Catal.*, 213 (2003) 103
98. A. Zsigmond, F. Notheisz, J. E. Bäckvall, *Catal. Lett.*, 65 (2000) 135
99. S. Seoudi, G.S. El-Bahy, Z.A. El Sayed, *J. Mol. Struct.*, 753 (2005) 119
100. A. Zsigmond, F. Notheisz, *Curr. Org. Chem.*, 10 (2006) 1655

VIII. Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom témavezetőmnek, Zsigmond Ágnesnek, aki minden körülmények között irányította és segítette munkámat.

Köszönet illeti a Szerves Kémiai Tanszék minden dolgozóját, akik a mindennapi munkám során támogattak és Berkesi Ottót, aki az FT-IR spektrumok felvételében és kiértékelésükben nyújtott segítséget.