ALKILSZUBSZTITUÁLT CIKLOHEXANONOK TRANSZFER HIDROGÉNEZÉSE ÉS HIDROSZILILEZÉSE

Doktori értekezés

KAPOCSI IRÉN

JÓZSEF ATTILA TUDOMÁNYEGYETEM
Szerves Kémiai Tanszék
Szeged
1984

SZEGED
B 2*2361

TARTALOMJEGYZÉK

Oldal

1. BEVEZETÉS 1

2. ELMÉLETI RÉSZ 2

2.1. Átmenetifém-komplexek, mint hidrogénező katalizátorok 2

2.2. Karbonilcsoport redukciója 7

2.2.1. Redukció fémkatalizátorokkal 7

2.2.2. Redukció komplex fémhidridekkel 10

2.2.3. Karbonilcsoport redukciója átmenetifém-komplexekkel 14

3. KISÉRLETI RÉSZ 19

3.1. Kisérleti berendezés és a módszerek leirása 19

3.2. Szintézisek 21

3.3. Gázkromatográfiás azonositások 23

4. KISÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK 26

4.1. Redukció transzfer hidrogénezéssel ... 26

4.2. Hidroszililezési reakciók 32

5. ÖSSZEFOGLALÁS 44

6. IRODALOMJEGYZÉK 47

A dolgozatban használt rövidítések

COD	cisz, cisz-1,5-ciklooktadien
NBD	norbornadien
Ph	fenilcsoport
Me	metilcsoport
iPr	izopropilcsoport
tBu	tercierbutil csoport
cHex	ciklohexilcsoport
Bu	n-butilcsoport
pMePh	p-metilfenil csoport
DPM	bisz-difenilfoszfino metán
DPE	bisz-difenilfoszfino etán
DPP	bisz-difenilfoszfino propán
DPB	bisz-difenilfoszfino bután
[Rh]	ródiumtartalmú komplex katalizátor
[P]	foszfin
[P]/[Rh]	foszfin/ródium arány
Bipy	2,2'-bipiridin
phen	1,10-fenantrolin
DMSO	dimetilszulfoxid

1. BEVEZETÉS

A gyürüs vegyületek konformációs alapjait lefektető első közlemények /1, 2/ megjelenése óta a szerves kémiai kutatásban nagy jelentőséggel bir azon reakciók vizsgálata, amelyek sztereoizomer vegyületek képződéséhez vezetnek. Ilyen reakció a szubsztituált cikloalkanonok különböző körülmények között végrehajtott reakciója is, amely diasztereomer alkoholok képződéséhez vezet.

Munkám során alkilszubsztituált ciklohexanonok átmenetifém-komplexekkel végzett redukcióját tanulmányoztam. A homogén katalizisben használt redukciós módszerek közül a transzfer hidrogénezést és a hidroszililezést választottam. Célkitüzésem az volt, hogy a szubsztituens helyzetének és nagyságának hatását vizsgáljam az izomereloszlásra, valamint a katalizátor szerkezetének és a redukció körülményeinek változtatásával próbáljam befolyásolni a keletkezett alkoholok izomer arányát. Kapott eredményeimet próbáltam összehasonlitani az irodalomban már ismert adatokkal. Az irodalmi részben rövid áttekintést szeretnék nyújtani az átmenetifém-komplexekkel katalizált hidrogénezésről és a karbonilcsoport különböző tipusú katalizátorokkal végzett hidrogénezésének elméletéről.

2. ELMÉLETI RÉSZ

2.1. Átmenetifém-komplexek, mint hidrogénező katalizátorok

Ismert, hogy a molekuláris hidrogén, különösen alacsonyabb hőmérsékleten alacsony reaktivitással bir, igy számos reakciójához megfelelő katalizátor szükséges. Az 1960-as évekig főleg heterogén katalizátorokat használtak a hidrogénezési folyamatokban, fémeket, fémoxidokat és fémsókat. Miután a kutatások bizonyitották, hogy számos fémion és főleg komplex, különösen a platina fémek köréből, képes katalizálni homogén körülmények között a hidrogénezési folyamatokat, ugrásszerüen megnőtt az érdeklődés az átmenetifém-komplexek használhatósága iránt. Egy 1968-as becslés szerint a következő 20 év alatt a vegyiparban használt katalizátorrendszerek mintegy fele homogén rendszer lesz.

A homogén katalitikus hidrogénezéssel foglalkozó első közlemények az 1930-as évek végén jelentek meg /3, 4/. Az 1960-as évek elején váltak ismertté azok az átmenetifém-foszfin komplexek, amelyek a hidrogén oxidativ addiciójával képesek voltak olyan aktiv adduktot adni, melyekkel olefin kötéseket lehetett teliteni /5 - 8/. A szisztematikus vizsgálatok eredményeként igen nagy számú, különböző összetételü fémkomplex vált ismeretessé, melyek nem csak hidrogénezésre, hanem

egyéb szerves kémiai reakciók katalizálására is alkalmasak homogén körülmények között. Számos összefoglaló mü tárgyalja a homogén katalizis területén megjelent munkákat /9-13/.

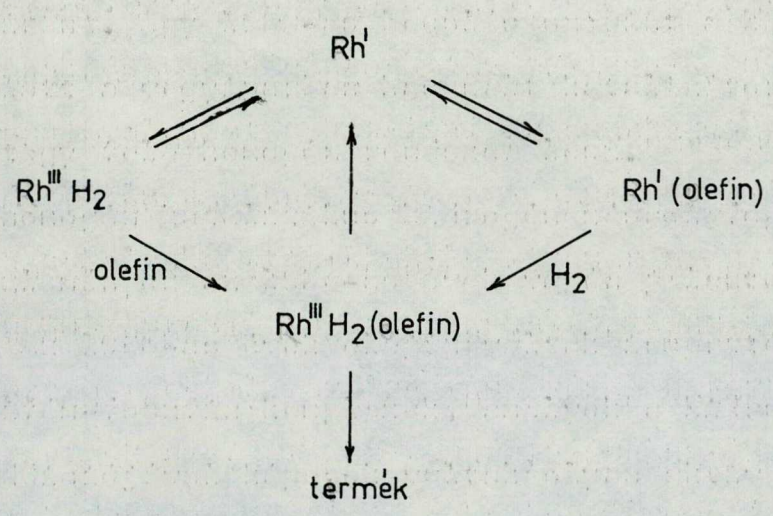
Olefinek hidrogénezésének mechanizmusát legrészletesebben a jól ismert Wilkinson katalizátorral - $RhCl(PPh_3)_3$ - tanulmányozták. A hidrogénezés folyamata három fő részből áll:

a.) hidrogén oxidativ addiciója

b.) olefin aktiválás koordinációval

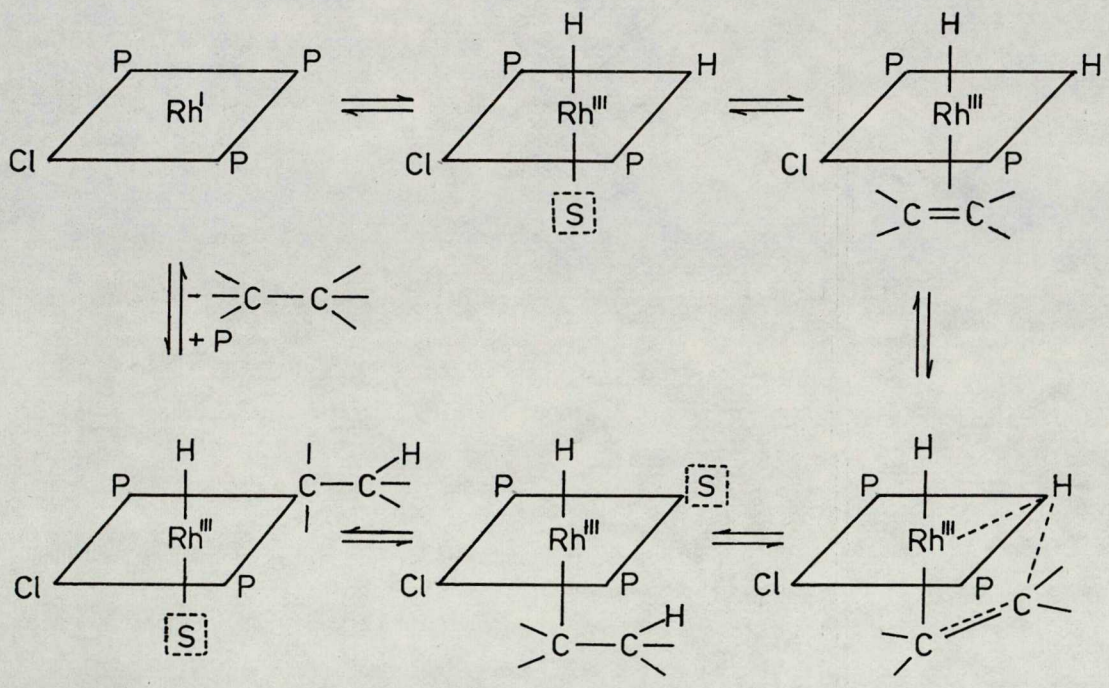
c.) termék eliminációja

Az a.) illetve b.) egymásutániságától függően lehet beszálni ugynevezett "hidrides" útról (a), illetve "olefines" útról (b): (1. ábra)



1. ábra

A vizsgálatok inkább a "hidrides" utat valószinüsitik. A katalitikus ciklus a hidrogén molekula oxidativ addiciójával indul (2. ábra).



P = foszfin ligand

[S] üres ligand hely vagy oldószer molekula.

2. ábra

Az NMR adatok szerint /14/, a két hidrid ligand <u>cisz</u> helyzetben van egymáshoz és a tercier foszfin ligandokhoz képest is. A következő lépésben az olefin koordinálódik a komplex olyan helyére, hogy <u>cisz</u> és koplanáris helyzetben legyen az egyik hidrid liganddal

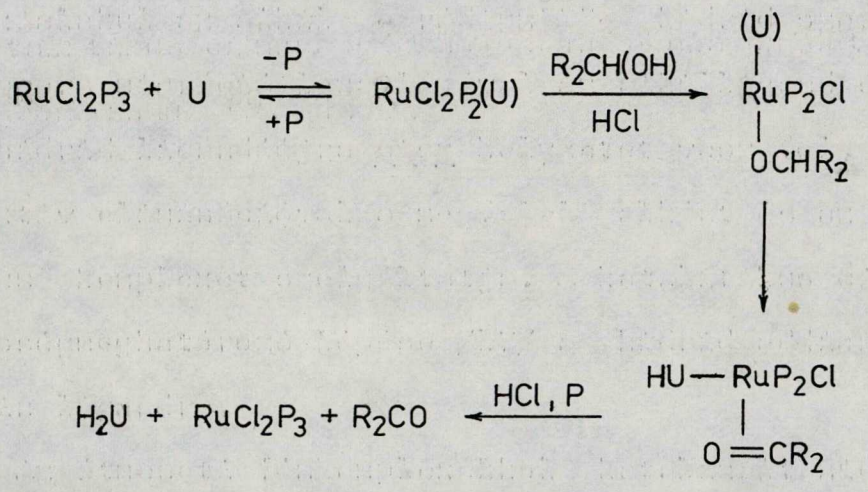
József Attila Tudományegyetem Központi Könyvtára SZEGED

/15, 16/. Egy négycentrumos átmeneti állapoton keresztül kialakul az alkil - ródium^{III}- hidrid szerkezet. Egy gyors migráció lezajlásával az alkilligand és a másik hidrid ligand újra cisz helyzetet vesz fel, ami egy reduktiv eliminációval a megfelelő alkánt és az eredeti ródium^{I} komplexet szolgáltatja. A katalitikus ciklus sebességmeghatározó lépése /17/ a hidrid addició az olefin ligandra.

Az átmeneti fémkomplexekkel katalizált hidrogénezéskor hidrogénforrásként nem csak a molekuláris hidrogén jöhet számitásba, hanem bármilyen, hidrogén leadására képes szerves molekula, amely egyben a reakció oldószereként is szolgál. Például alkoholok, glikolok, savak, gyürüs éterek, gyürüs aminok stb. A hidrogénezésnek ezt a módját transzfer hidrogénezésnek nevezik /18, 19/. Ciklopentén hidrogénezése $RhCl(PPh_3)_3$-nal dioxánban, mint hidrogén donor oldószerben /20/, jó példája az ilyen redukciónak.

A molekuláris hidrogénnel történő redukcióra használt fémkomplexek jó része alkalmas transzfer hidrogénezésre is. A folyamat mechanizmusára több elképzelés van /21-25/. Egy lehetséges mechanizmus, alkohol, mint hidrogén donor esetén az alábbi lépésekből áll /26, 27/ (3. ábra):

1. telitetlen vegyület koordinációja
2. alkohol koordinációja, fémalkoxid kialakulás
3. β-hidrogén transzfer az alkoxidból
4. a termék felszabadulás protonolizissel



U : telitetlen vegyület

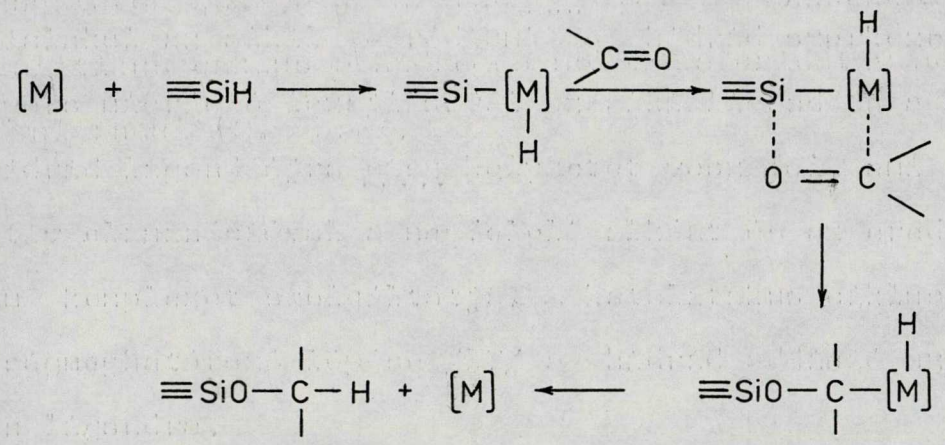
P : foszfin ligand

3. ábra

Sebességmeghatározó lépésként a β hidrogén transzfert tekintik /27, 28/.

Bizonyos mértékig a transzfer hidrogénezés speciális esetének tekinthetjük a karbonilvegyületek fémkomplex katalizálta hidroszililezését.

Szén-szén többszörös kötés hidroszililezése régóta ismert /29/, mig a karbonil csoport hidroszililezésével csak az utóbbi tiz évben kezdtek foglalkozni, különösen ketokarbonsav észterek aszimmetrikus hidroszililezését vizsgálták részletesen /30/. A folyamat feltételezett mechanizmusát a 4. ábrán látható reakcióséma foglalja össze.



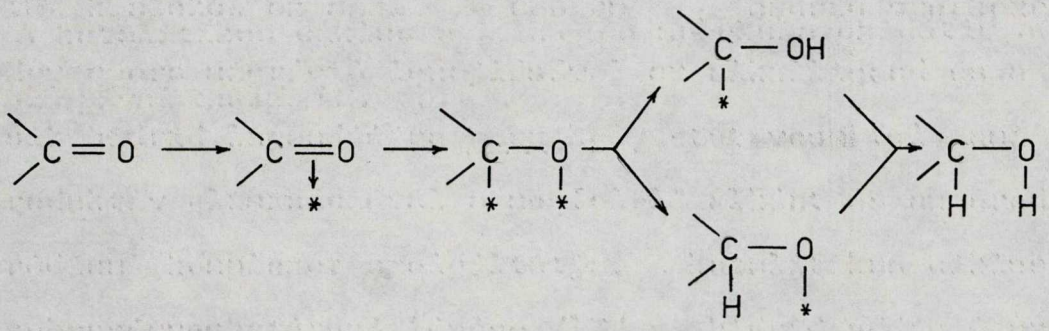
4. ábra

Miután a szilicium-oxigén kötés könnyen hidrolizálható, a módszer alkalmas redukciós eljárás ketonok esetén is. A vizsgálatok szerint a Rh tartalmú komplex katalizátorok a legalkalmasabbak az átalakulás katalizálására /31/.

2.2. Karbonilcsoport redukciója

2.2.1. Redukció fémkatalizátorokkal

Ketonok fémkatalizálta hidrogénezése elvileg két módon mehet végbe, keto illetve enolos mechanizmussal. Bár vannak utalások az enolos mechanizmus létjogosultságára /32, 33/, általánosan elfogadott a multi-step ketomechanizmus, amely az olefin vegyületek hidrogénezésére felállitott Horinti-Polányi mechanizmust /34/ alkalmazza /35, 36/ (5. ábra).



5. ábra

Hogy melyik félhidrogénezett állapoton keresztül játszódik le a folyamat, az nagymértékben függ a szubsztráttól és a fémtől. A hidrogénezés sztereokémiai lefutását befolyásoló tényezőket már az 1920-as évek elején kezdték vizsgálni. Az úgynevezett Auwers-Skita szabály /37, 38/ szerint a savas közegben Pt katalizátorral végzett redukciók cisz-, neutrális vagy lúgos oldószerekben R-Ni katalizátorral végzett redukciók transz--izomerben gazdagabb termékelegyhez vezettek. Később ezen megállapitásokat tovább fejlesztették, figyelembe véve a keton adszorpciójánál a szubsztituens által kifejtett sztérikus gátló tényezőt is /39-43/.

A legújabb kutatások /44-46/, amelyek figyelembe veszik a "catalyst hindrance" koncepcióját /47/, a szubsztituens adszorpciót gátló hatásának tulajdonitják - a karbonil csoport, mely oldalával adszorbeálódik a katalizátor felületén - a különböző izomerarányt.

A szubsztituenshatást a heterogén katalizis területén főleg a folyamat sebességére kifejtett hatásként értelmezik /48/.

A jelenlegi vizsgálatok célja megállapitani, hogy a sebességbeli változást elektronos (induktiv) vagy szterikus hatások okozzák, és a szubsztituenshatás a szubsztrát adszorpciójában vagy az adszorbeált részecske reaktivitásában jelentkezik.

A ciklohexanon és alkil-ciklohexanonok kompetitiv hidrogénezését vizsgálva magállapitották /49/, hogy a szubsztituált ciklohexanonok hidrogénezésének sebessége általában kisebb a ciklohexanonénál és a sebességcsökkenés annál nagyobb, minél közelebb helyezkedik el az alkilcsoport a karbonilcsoporthoz. Kvantumkémiai számitások alapján ezt a hatást főleg az adszorpciónál jelentkező sztérikus gátlásnak tulajdonitják. Vizsgálták a szubsztituenshatást a szubsztituens térkitöltése szempontjából is /50/, és megállapitották, hogy individuális hidrogénezéskor a hidrogéneződés sebessége az alábbiakban változik:

ciklohexanon $>$ 2-Me = 2-Et = 2-Pr $>$ 2-iPr $>$ 2-tBu

Ezt a szubsztituens térkitöltésének adszorpciót gátló hatása jól magyarázza.

Ismereteink szerint nincs olyan közlemény, amely kifejezetten az alkil-szubsztituens nagysága alapján vizsgálná a cisz-transz-izomerarány változását. Bár nagy-

számú alkilszubsztituált ciklohexanon hidrogénezését vizsgálták, de az eltérő kisérleti körülmények között mért adatokat óvatosan kell kezelni.

Az 1. táblázat azokat az adatokat tartalmazza, melyeket hasonló kisérleti körülmények között kaptak (azonos katalizátor tipus, hőmérséklet, nyomás, oldószer). Az adatok azt sugallják, hogy a gyürü azonos helyén növelve az ekvatoriálisnak feltételezett szubsztituens térkitöltését, az axiális alkohol aránya általában növekszik, és a hatás annál kisebb mértékben érvényesül, minél messzebb van a szubsztituens a karbonil csoporttól.

2.2.2. Redukció komplex fémhidridekkel

Karbonil csoport reakciója komplex fémhidridekkel, széles körben elterjedt reakció /52/, amit különösen két szempontból vizsgálnak /53-55/:

1. szelektivitás kérdése (a karbonil csoport redukciója más redukálható csoportok jelenlétében)
2. ciklusos ketonok redukciójának sztereoszelektivitását befolyásoló tényezők.

Ismert, hogy a $LiBH_4$, $MAlH_4$ és $LiAl(OR)_n H_{4-n}$ tipusú redukálószereket általában dietiléter vagy tetrahidrofurán oldószerekben használják, szerkezetüket ezekben az oldószerekben számos fizikai módszerrel vizsgálták /56, 57/. Megállapitották, hogy oldatban szoros ionpár-

1. táblázat

A cisz-alkohol százaléka szubsztituált ciklohexanonok hidrogénezésekor

(1 atm nyomás, 25 °C, EtOH) /44/

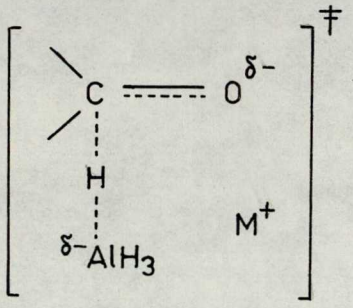
Ciklohexanon	Pt	PtO_2	R-Ni	Rh/C
2-Me	64	42	69	70
2-iPr	86	76	88	94
2-Ph	83	57	88	-
2-cHex	92	65	88	87
2-tBu	100	-	90	97
4-Me	52*	34	65	84
4-tBu	72*	38	74	94

* Oldószer EtOH/NaOH /51/

ként, hármas ionkapcsolatban vagy ezek aggregátumaiban és szolvatált ionpárként létezhetnek összetételüktől függően.

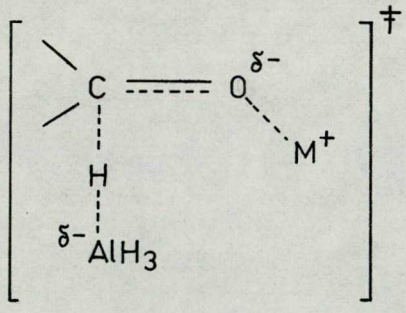
A redukció mechanizmusára két alapvető feltételezés /58/ van:

1. az átmeneti állapot a $M^+AlH_4^-$ ionpár nukleofil támadása következtében alakul ki, és a fémion nem lép kapcsolatba a karbonil oxigénnel (6.ábra)



6. ábra

2. az átmeneti állapotban a kation kötődik a karbonil oxigénjéhez (7. ábra)



7. ábra

Természetesen ezek az átmeneti állapotok és mechanizmusok csak példák a számos elképzelésből. Az általánosan használt redukálószerek sorában bizonyos mértékig

más helyet foglal el a $NaBH_4$, mivel redukálásra általában alkoholos közegben használják, és az alkohol nem csak szolvatálja a redukálószert, hanem alkoxi-intermedierek kialakulásával reakcióba is lép vele. Legalább négy fajta átmeneti állapotot tételeznek fel, amelyek különböző tipusú alkoxiborohidrid termékhez vezetnek /59, 60/.

Az utóbbi 20 évben nagyszámú munka foglalkozott a redukció sztereoszelektivitásával is. A megfigyelt jelenségek magyarázatára jónéhány elmélet született, amelyek közül néhányat idézek a teljesség igénye nélkül:

1. Product development és steric approach control /61/

   A steric approach control egy korai, reaktánsszerü átmeneti állapotot tételez fel, amelyben a belépő csoport a keton legkevésbé gátolt oldaláról közelit. A product development control egy későbbi, termékszerü átmeneti állapotot jelent, amelyben a megfigyelt izomerarány megfelel a termékek termodinamikai stabilitásának. Általánositva azt a konklúziót vonták le, hogy nem gátolt ketonok redukcióját a product development control, mig gátolt ketonok redukcióját a steric approach control irányitja.

2. Nincs különbség a gátolt és nem gátolt ketonok redukciójának mechanizmusában. Az átmeneti ál-

lapot minden esetben reaktánsszerü, és a termékeloszlást a sztérikus gátlás és a torziós feszültség viszonyára vezették vissza /62/.

3. A legújabb elméletek /63-66/ a pályaszimmetria és a karbonilcsoport körüli elektronsürüség egyenlőtlen eloszlásán alapulnak.

4. A különböző axiális hidrogének hatása /67, 60/.

A 2. táblázatban néhány jellemző adatot tüntettem fel, az általam is vizsgált alkilciklohexanonok komplex fémhidrides redukciójáról.

2.2.3. Karbonilcsoport redukciója átmenetifém-komplexekkel

Általában heterogén körülmények között a karbonilcsoport kevésbé könnyen redukálható, mint egy szén-szén többszörös kötés. Ezt a karbonilcsoport fémek iránti kisebb aktivitásával lehet magyarázni, másrészt a termékalkohol inhibeáló tulajdonságával, mivel az alkoholok kb. hasonló koordinációs képességekkel rendelkeznek, mint a megfelelő ketonok. Ez a megállapitás igaz átmenetifém-komplexek esetére is.

Ketonok homogén átmenetifém-komplexekkel történő redukcióját az 1970-es évektől tanulmányozzák /21, 72/. Különösen érdekes a redukció, mikor prokirális ketonok aszimmetrikus redukcióját vizsgálják különböző királis mono és bidentát foszfin ligandumok felhasználásával /12/.

2. táblázat

A cisz-alkohol százaléka szubsztituált ciklohexanonok fémhidrides redukciójában

ciklohexanon / redukálószer	2-Me	2-tBu	4-Me	4-tBu	cisz-2,6-diMe
$NaBH_4$	25 /68/	50 /69/	14 /69/	17 /68/	38 /69/
$LiBH_4$	29 /66/	-	10 /54/	7 /66/	
Li s-Bu_3BH	99 /54/	-	85 /54/	93 /54/	
Li(i-amil)$_3$BH	99 /71/	-	99 /71/	99 /71/	
$LiAlH_4$	61 /18/	49 /70/	19 /70/	10 /68/	47*
$LiAl(O\text{-}tBu)_3H$	36 /66/	-	-	11 /66/	

* Saját mérési eredményem

Számos, különböző ligandumokat tartalmazó Rh, Ru, Ir komplexet használnak karbonil csoport redukciójára molekuláris hidrogén felhasználásával /25/. Ketonoknál azonban ezek a katalizátorok a transzfer hidrogénezés körülményei között dolgoznak a legaktivabban, izopropanol és benzilalkohol hidrogéndonor alkalmazásával. Különösen előnyös az izopropanol használata, mivel dehidrogénezett terméke, az aceton, könnyen eltávolítható a rendszerből. Természetesen használnak heterogén katalizátorokat is a transzfer hidrogénezésben, de ezek kevésbé hatékonyak /73, 74/.

Ketonok esetén a különböző regioszelektivitási vizsgálatok mellett leginkább a redukció sztereoszelektivitását tanulmányozzák /25/. A 3-4. táblázatokban tüntettem fel azokat a legjellemzőbb átmenetifém-komplex katalizátorokat, melyeket az általam is kiválasztott modellvegyületek esetén használtak.

Ciklusos ketonok hidroszililezésével csak néhány közlemény foglalkozik. Szteroid ketonok hidroszililezését vizsgálták /83/ enantioszelektiv hidrogénezés céljából.

Terpénvázas ketonok /84/ és néhány alkilciklohexanon hidroszililezésénél főleg a szilicium szubsztituenseinek nagysága által kifejtett hatást vizsgálták /85, 86/.

3. táblázat

Irodalmi példák alkilszubsztituált ciklohexanonok átmeneti fémkomplexek katalizálta homogén transzfer hidrogénezésre

Ciklo-hexanon	Katalizátor	Oldószer	cisz-alkohol	Irod.
2-Me	$IrCl_4+P(OMe)_3$	i PrOH	97	75
	$RhCl(PPh_3)_3$	t BuOH/iPrOH	92	77
	$RuCl_2(PPh_3)_3$	t BuOH/iPrOH	75	77
	$Ir(CO)Cl(PPh_3)_2$	t BuOH/iPrOH	78	77
	$IrCl_3+SnCl_2$	i PrOH	90	81
4-Me	$RhCl(PPh_3)_3$	t BuOH/iPrOH	71	77
	$Ir(CO)Cl(PPh_3)_2$	t BuOH/iPrOH	30	77
	$Rh(CO)Cl(PPh_3)_2$	t BuOH/iPrOH	28	77
	$RhCl_3+SnCl_2$	i PrOH	54	81
	$[Rh(COD)Cl]_2+PPh_3$	i PrOH	72	82
	$[Rh(COD)Cl]_2+PPh_2NMe_2$	i PrOH	29	82
	$[Ir(3,4,7,8\text{-}Me_4\text{-}phen)COD]^+$	i PrOH	18	25

4. táblázat

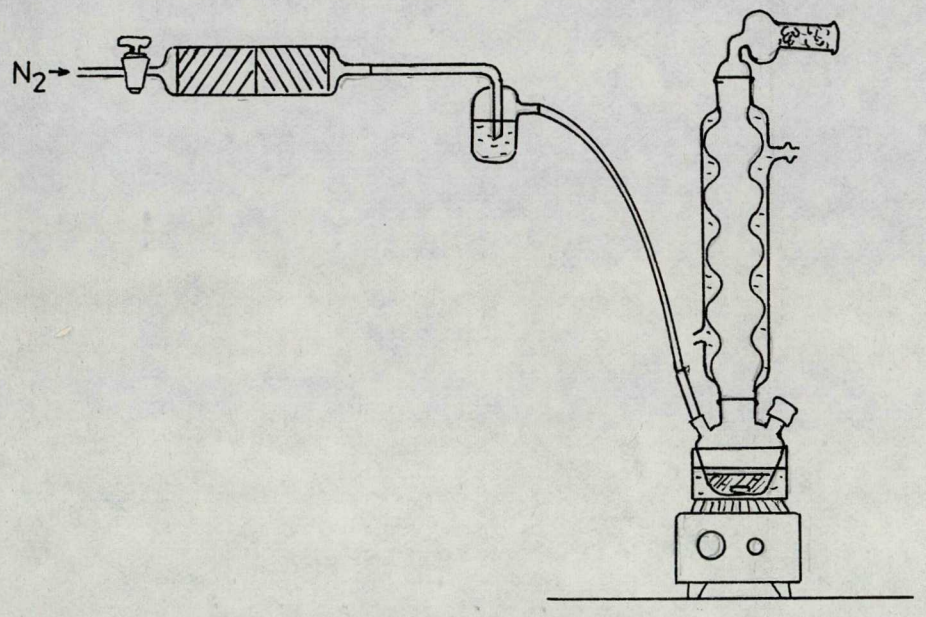
Irodalmi példák 4-t Bu-ciklohexanon átmenetifém-komplexek katalizálta homogén transzfer hidrogénezésére

Katalizátor	Oldószer	Idő óra	Konverzió %	cisz-/-alk. %	Irodalom
$IrCl_4+H_3PO_3$	i PrOH/H_2O	16	100	97	75
$IrH_3(PPh_3)_3$	i PrOH/H_2O	16	100	10	75
$IrCl_3$+DMSO	i PrOH	72	97	60	76
$RhCl(PPh_3)_3$	t BuOH/iPrOH	0,05	93	80	77
$RuCl_2(PPh_3)_3$	t BuOH/iPrOH	0,5	100	13	77
$Ir(CO)Cl(PPh_3)_2$	t BuOH/iPrOH	8	81	21	77
$[Rh(COD)(DPP)]^+$	i PrOH	0,5	78	24	78
$[Rh(COD)(DPB)]^+$	i PrOH	0,5	33	31	78
$[Rh(Bipy)_2Cl_2]^+$	i PrOH	1,5	66	55	79
$[RhH(PCy_3)_2]_2(\mu-N_2)$	i PrOH	20	73	6	80
$IrCl_3+SnCl_2$	i PrOH	-	-	91	81
$[Ir(3,4,7,8\text{-}Me_4\text{-phen})COD]^+$	i PrOH	-	-	4	25

3. KISÉRLETI RÉSZ

3.1. Kisérleti berendezés és a módszerek leirása

A transzfer hidrogénezési kisérleteket az alábbi ábrán látható berendezésben végeztem (8. ábra):



8. ábra

A reakcióedénybe bemértem 0,02 mmól katalizátort (vagy 0,01 mmól $[Rh(COD)Cl]_2$-t és a megfelelő mennyiségü ligandot), a készüléket átöblitettem tiszta nitrogénnel, 4 ml $LiAlH_4$-ről nitrogén atmoszférában desztillált i-propilalkoholt adtam a katalizátorhoz, majd a reakcióedényt az olajfürdőbe ($90\pm3^{o}C$) helyeztem és 15 percig kevertettem, mig homogén oldatot kaptam. Ezután 0,2 mmól KOH vizes oldatát (0,115 ml 10 %-os KOH oldat) adtam az oldathoz és megvártam az

aktiv komplex kialakulását, amit a katalizátor-oldat megfeketedése jelzett, általában 10-30 perc alatt. Ezután az 1 ml i-propanolban oldott 5 mmól ketont a katalizátorrendszerhez adtam, és a fenti hőmérsékleten, nitrogén atmoszférában, keverés közben, időnkénti mintavétellel vizsgáltam a redukció lefutását.

A hidroszililezési kisérletekben az alábbi módszert követtem. A reakcióedénybe bemértem a katalizátort, a rendszert nitrogénnel átöblitettem, 3 ml nitrogénatmoszférában desztillált benzolt adtam hozzá, majd a megfelelő mennyiségü szilánt. Megvártam, mig a katalizátor feloldódik, a reakcióedényt a vizsgálati hőmérsékletnek megfelelő hőmérsékletü fürdőbe helyeztem, és hozzáadtam 1 mmól keton 2 ml benzolos oldatát, majd meghatározott ideig kevertettem a reakcióelegyet nitrogénatmoszférában. A benzol bepárlása után a maradékot p-toluol-szulfonsavat tartalmazó 10 %-os vizes metanollal hidrolizáltam, és a termékösszetételt gázkromatográfiásan mértem.

A $[Rh(COD)Cl]_2$-t kivéve a felhasznált katalizátorok és foszfin ligandok Strem, illetve Ventron gyártmányúak voltak.

A ketonok közül a 2-Me-, 2-Ph-, 2-cHex-, 4-Me-, 4-tBu- és 4-Ph-ciklohexanon Fluka gyártmányú volt, tisztaságukat felhasználás előtt gázkromatográfiásan ellenőriztem.

3.2. Szintézisek

2-tBu-ciklohexanon előállitása /87/:

50 g CrO_3-ot oldottam 50 ml viz és 250 ml jégecet elegyében. Az oxidálószert keverés közben 45 g (0,29 mól, Fluka gyártmány) 2-tBu-ciklohexanol 125 ml-es jégecetes oldatához csepegtettem olyan sebességgel, hogy a reakcióelegy hőmérséklete 30-35 °C között legyen. A reakcióelegy egy éjjel állt szobahőmérsékleten, az oxidálószer feleslegét 25 ml metanol hozzáadásával elbontottam, az elegyhez 250 ml vizet tettem és desztilláltam. A desztillátumot éterrel extraháltam, az éteres fázist $NaHCO_3$ oldattal savmentesre mostam, szárítottam, bepároltam, a maradékot desztilláltam. A kapott termék tömege 38,1 g (85,8 %). Forráspont 92-93 °C/11 Hgmm, n_D^{20} = 1,4576.

2,6-dimetil-ciklohexanon előállitása:

A ketont 46,2 g (0,36 mól) 2,6-dimetil-ciklohexanolból (Fluka készitmény, izomerelegy) kiindulva a fenti recept alapján állitottam elő.
A termék tömege 34,8 g (76,6 %), forráspont 79-80 °C/20 Hgmm. GC alapján 82 % cisz- és 18 % transz-izomer elegye. A kapott izomerelegyet Fischer Spaltrohr készüléken desztilláltam, a kapott cisz-izomer forráspontja 92 °C/65 Hgmm, n_D^{20} = 1,4460.

2,6-ditBu-ciklohexanon előállitása /88/:

100 g (0,49 mól) 2,6-ditBu-fenolt oldottam 200 ml etilalkoholban, kb. 20 g R-Ni katalizátort adtam hozzá és autoklávban 200 °C-on 100 atm nyomáson hidrogénez-tem, mig a szükséges hidrogén mennyiséget felvette. A reakcióelegyet szürtem, bepároltam. Összetétel 93 % cisz- és 7 % transz-izomer. A bepárlás után kapott maradékot vizes metilalkoholból átkristályositottam. A cisz-izomer olvadáspontja 34-35 °C, tömege 65 g.

2-iPr-ciklohexanon előállitása

230 g (1,7 mól) 2-iPr-fenolt oldottam 500 ml metilalkoholban, 20 g R-Ni hozzáadása után autoklávban 150 °C-on, 70 atm nyomáson hidrogéneztem. Bepárlás után a nyers alkohol-izomer elegyet (összetétel: 79 % cisz, 21 % transz) a következő módon oxidáltam /89/:

140 g nátriumbikromátot 420 ml vizben oldottam, hozzáadtam 102 ml cc. H_2SO_4-at és az oldatot 700 ml-re higitottam. A hidrálás során kapott nyers alkoholt oldottam 560 ml éterben, az oxidálószert 5-6 óra alatt, keverés közben 10-15 °C-os hőmérsékleten hozzácsepegtettem. A reakcióelegyet választótölcsérben szétválasztottam, a vizes fázist extraháltam éterrel, az éteres fázisokat savmentesre mostam $NaHCO_3$ oldattal, megszáritottam izzitott Na_2SO_4-on, bepároltam, a maradékot desztilláltam. A kapott termék tömege 160 g (67 %), forráspont 63-65 °C/5 Hgmm, n_D^{20} = 1,4546, tisztasága 95 %.

SZEGED

$[Rh(COD)Cl]_2$ előállitása /90/:

0,75 g $RhCl_3$ hidrátot 22 ml etilalkoholban oldottam, hozzáadtam 1,6 ml cisz, cisz-1,5-ciklooktadiént (Fluka gyártmány). A reakcióelegyet forraltam 4 órán át, hütés után a kivált sárga csapadékot szürtem, kevés hideg etilalkohollal mostam, vákuumban száritottam. A kapott termék tömege 0,66 g.

3.3. Gázkromatográfiás azonositások

A gázkromatográfiás analiziseket Chrom 4 készüléken, lángionizációs detektorral, 30 ml/perc nitrogénvivőgázáramban végeztem, 5 % Carbowax 20M/Chromosorb P kolonnán.

A mennyiségi kiértékelésre Digint 34μ tipusú integrátort alkalmaztam. A kromatográfiás adatokat az 5. táblázatban foglaltam össze.

A különböző redukciós eljárásokban keletkezett alkoholizomerek azonositását az alábbi módszerekkel végeztem el:

1. 4-tBu-ciklohexanon esetén Fluka gyártmányú 4-tBu-ciklohexanol izomerelegyet Kieselgel oszlopon hexan eluenssel szétválasztottam cisz- ill. transz-izomerre;
2. cisz-2,6-diMe- illetve cisz-2,6-ditBu-ciklohexanonok esetén a /87/-ban leirtak alapján $LiAlH_4$-es redukciót

5. táblázat

Gázkromatográfiás adatok

Szubsztituens	Kolonna		Retenciós idők (perc)		
	hossza m	hőmérséklete °C	Keton	cisz-alkohol	transz-alkohol
2-Me	3,6	100	13,4	25,3	26,2
2-iPr	3,6	180	5,0	6,0	6,8
2-tBu	3,6	150	3,8	7,2	8,2
2-Ph	2,4	190	12,0	9,8	9,1
2-cHex	2,4	170	6,8	8,7	9,4
4-Me	2,4	100	7,8	10,2	11,4
4-tBu	3,6	180	8,0	9,8	11,2
2-Ph	2,4	190	10,8	12,4	13,3
cisz-2,6-diMe	3,6	110	6,7	8,6	9,2
cisz-2,6-ditBu	3,6	160	4,5	6,5	7,7

hajtottam végre, a GC alapján kapott izomereloszlás egyezést mutatott az irodalmi adatokkal;

3. a 2-iPr-fenol hidrogénezésénél nyert alkoholizomerek összetételét NMR és gázkromatográfiás módszerrel meghatároztam;
4. Fluka gyártmányú 2-tBu- és 2-Me-ciklohexanol elegy összetételét hasonló módon állapitottam meg;
5. 2-Ph-, 2-cHex-, 4-Me-, 4-Ph-ciklohexanolok esetén a megfelelő ketonokból $NaBH_4$-dal metilalkoholban szobahőmérsékleten redukciót végeztem, a kapott alkoholkeverék összetételét meghatároztam NMR és gázkromatográfiás vizsgálattal.

4. KISÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

4.1. Redukció transzfer hidrogénezéssel

Katalizátorrendszerem kialakításához a /91/-ban leirt körülményeket választottam. Négy Strem gyártmányú katalizátor mellett a jól kezelhető, szerkezetében gyors változtatásokat eredményeő "in situ" előállitott ($[Rh(COD)Cl]_2$+foszfin) katalizátorokkal dolgoztam.

A sztereoszelektivitást az alábbi tényezők alapján vizsgáltam:

1. a komplex központi fématomjának hatása,
2. az alkilszubsztituens helyzetének és nagyságának hatása,
3. a ligandum bázikusságának hatása,
4. a ligandum nagyságának hatása,
5. a Rh-foszfin arány hatása.

A mérések eredményét a 6-12 táblázatok tartalmazzák. Ezen adatok az alábbi következtetések levonását engedik meg:

1. A különböző fématomokat tartalmazó katalizátorok eltérő izomerarányt adnak, és különböző hidrogénező aktivitást mutattak (6. táblázat).

   Az Rh tartalmú katalizátorok nagyobb aktivitással rendelkeznek, és mindig a cisz-izomerben gazdagabb alkoholelegyhez vezettek.

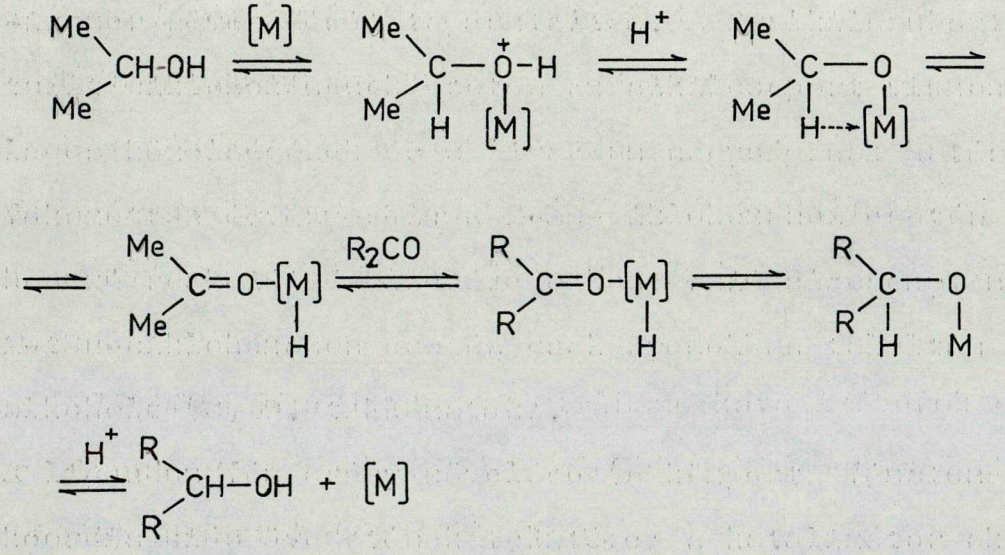
2. A 7. táblázat adatai azt mutatják, hogy 2-alkil csoport esetén a cisz-alkohol aránya mindig nagyobb, mint 4-alkil esetén. Hasonló hatást vált ki, ha a gyürü azonos helyén növeljük az alkil csoport nagyságát.
3. A trifenilfoszfinnál bázikusabb tributilfoszfin alkalmazása - különösen 4-alkilszubsztituensek esetén - csökkenti a cisz-alkohol mennyiségét.
4. A ligandum nagyságának hatását kétfogú ligandumok - bisz-difenilfoszfino-alkánok - esetén tanulmányoztam, feltételezve, hogy a ligandum mindkét foszfin csoportja ugyanazon fématom koordinációs övezetébe tartozik.

   A ligandum szénlánchosszának növelésével a cisz--izomer növekedését tapasztaltam. A 2-alkilszubsztituált ciklohexanonok esetén az alkilcsoport viszonylagos közelségének és a ligandum nagyságának hatása fokozottan érvényesül: a 2-Me-ciklohexanon esetén a hosszú reakcióidő ellenére a konverzió alacsony, mig 2-tBu-ciklohexanon esetén csak nyomokban találtam alkoholt (8, 9. táblázatok).
5. A ligandum/fém arány növelése (a központi fématom koordinációs övezetének telitése) a katalizátor aktivitását általában csökkentette, miközben a szelektivitás kis mértékben növekedett.

   Néhány esetben megvizsgáltam (11-12. táblázatok) az izomer eloszlás függését a konverzió változásával.

Ugy tapasztaltam, a reakció előrehaladásával (a konverzió növekedésével), ha nem is nagy mértékben, a cisz-izomer mennyisége csökken, vagyis az izomer-összetétel az úgynevezett epimerizációs egyensúly felé /68, 92/ tolódik el (a termodinamikailag stabilabb transz-izomer mennyisége növekszik).

A karbonilcsoport transzfer hidrogénezésére - mint erre az irodalmi áttekintésben utaltam - számos mechanizmus elképzelés látott napvilágot a közegtől, katalizátortól függően /25/. Az általam is alkalmazott lúgos körülmények között az alábbi mechanizmus látszik valószínünek ([M] a komplex fématomja) (9. ábra):

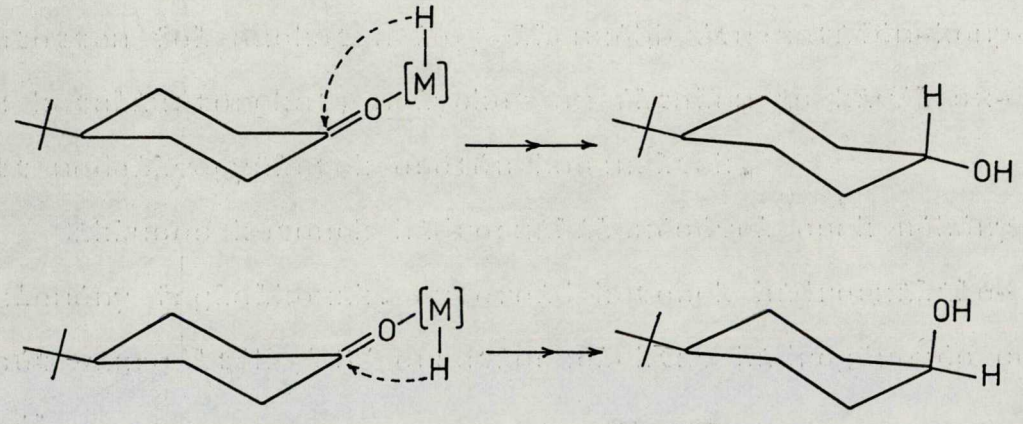


9. ábra

A ciklus első részében a fémkomplex mint dehidrogénező katalizátor szerepel (ismert, hogy a transzfer hidrogénező katalizátorok az alkoholokat könnyen dehidrogénezik hidrogén akceptor jelenléte nélkül is), majd a ciklus másik részében a kialakult hidridkomplex - amelynek pontos szerkezetére nézve nincs adat - elvégzi a karbonil csoport redukcióját.

A folyamat sztereokémiáját magyarázó kevés számú közlemény két mechanizmustipust ad meg:

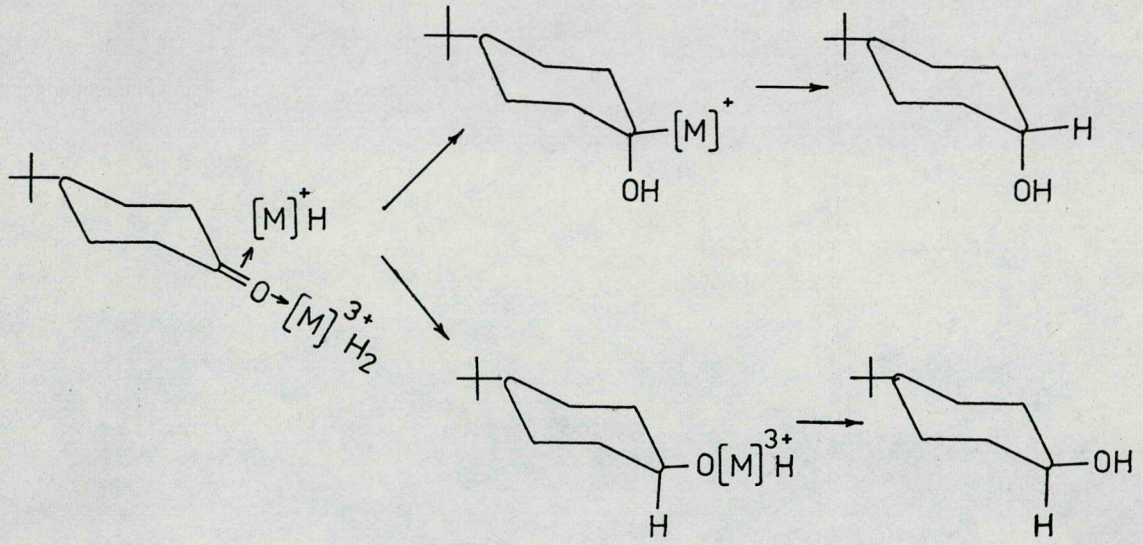
1. A hidridkomplex fématomján keresztül a karbonil csoport oxigénatomjára koordinálódik, és a sztereokémiai lefutásért a hidrid ion támadásának iránya a felelős /93/ (10. ábra).



10. ábra

2. A katalizátorrendszerben eltérő oxidációs állapotú fémionokat tartalmazó hidrid komplexek vannak, ame-

lyek a közegtől, ligandumtól függően egyensúlyban vannak egymással. Az eltérő hidridkomplexek a karbonilcsoport más-más helyén koordinálódnak: a kisebb Lewis-savassággal rendelkező speciesek inkább a - kötésen, míg az erősebben Lewis-sav jellemüek az oxigénatomon. A hidrogéntranszfer lejátszódása után a nagy térkitöltésü fémkomplex csoport ekvatoriálisan kiván elhelyezkedni, és ez befolyásolja az izomereloszlást /94/ (11. ábra).



$$[M]^{3+}H_2 + \text{Bázis} \rightleftharpoons [M]^{+}H$$

11. ábra

Hasonlóan a fémhidrides, illetve fémkatalizálta redukciók elméletéhez, egységes elmélet még nem áll rendelkezésre a sztereokémiai lefutás magyarázatára. A transzfer hidrogénezés területén megjelent közleményekből látható, hogy sokszor teljesen eltérő katali-

zátorrendszerek hasonló sztereokémiai lefutást eredményeznek - ami a szubsztrát molekula sztérikus viszonyainak domináló hatását mutatja -, mig egymástól szerkezetileg alig eltérő katalizátorrendszerek ellentétes sztereokémiai produktumai a katalizátorrendszerek eltérő elektronikus szerkezetének domináns szerepét támasztják alá.

Kisérleti eredményeim arra utalnak, hogy a transzfer hidrogénezés körülményei között a ciklohexanon molekulában levő sztérikus tényezők a karbonil csoport szénatomjára leginkább ekvatoriális irányból történő támadást engednek meg. Ez az irányitó hatás 4-alkilszubsztituált ciklohexanonoknál kevésbé kifejezett, mivel az alkilcsoport távol van a reagáló centrumtól. A kapott eredmények nem teszik lehetővé, hogy a támadó részecske (hidrid anion vagy komplex molekula) természetét, szerkezetét megállapitsam. A sztereokémiai eredmények jól egyeznek az alkilszubsztituált ciklohexanonok L-Selektriddel /71/, trialkilborohidridekkel /95/ és dialkilboránokkal /96/ mint nagy térkitöltésü csoportokat tartalmazó redukálószerekkel végzett redukciós eljárások eredményeivel, ahol szintén a kevésbé stabilis izomert kapták nagy szelektivitással.

4.2. Hidroszililezési reakciók

A kisérleteket $RhCl(PPh_3)_3$ katalizátorral és Ph_2SiH_2-nal végeztem. Az izomereloszlást a hőmérséklet, katalizátormennyiség, az alkilszubsztituens nagysága és helyzete szempontjából vizsgáltam.

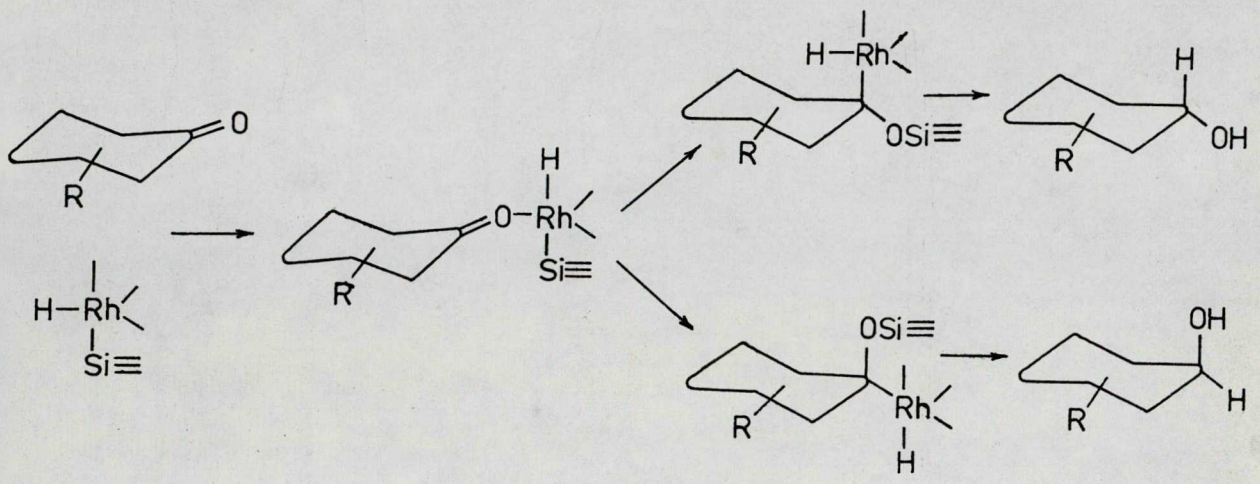
A 13-16. táblázatokban összefoglalt adatokból az alábbi következtetéseket vontam le:

1. A transzfer hidrogénezéstől eltérően, a 2- illetve 4--alkilszubsztituált ciklohexanonok eltérő szelektivitást mutattak - 2-alkilciklohexanonok esetén a cisz-, 4-alkilciklohexanonok esetén a transz-alkohol képződése volt túlsúlyban;
2. 2-es helyzetben növelve az alkilcsoport térkitöltését, a cisz-izomer mennyisége növekedett; 4-es helyzetben hasonló változtatás a transz-izomer növekedését vonta maga után;
3. a hőmérséklet változtatása 2-alkilciklohexanonok esetén kisebb változást okozott, mint a 4-alkilciklohexanonoknál; mindkét esetben csökkent a szelektivitás;
4. a katalizátor mennyiségének növelése a szelektivitást csökkentette.

Kámfor és menton hidroszililezésénél megállapitották, hogy exo illetve cisz-alkohol képződik nagyobb mennyiségben, ha mono vagy dialkilszilánt használtak, de jelentősen megnőtt a diasztereomer alkohol mennyisége tri-

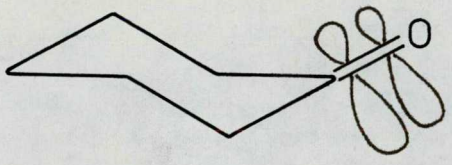
alkilszilánok alkalmazásakor /84/.

Alkilszubsztituált ciklohexanonok hidroszililezésének sztereokémiáját két közlemény tárgyalja /85, 86/. A szerzők az alábbi mechanizmust tételezik fel (12.ábra):



12. ábra

Magyarázatul Klein pályakölcsönhatás elméletét használják fel, amely szerint a karbonil kötés két oldalán eltérő az elektronsürüség /97/ (13. ábra)



13. ábra

Nem gátolt ciklohexanonok (4-alkilszubsztituált) esetén a nukleofil támadás az axiális irányból kedvezményezett (a szerzők a Rh transzfert nukleofil jellegü reakciónak tekintik), igy 4-alkilciklohexanonok hidroszililezése

az ekvatoriális alkoholt adja.

2-es és 3-as helyzetű szubsztituens esetén az axiális irányú támadás sztérikus okokból gátolt, igy a Rh ekvatoriális irányú támadása válik döntővé, axiális alkoholt eredményezve. Eredményeim megfelelnek az elméletnek és jól egyeznek a szerző által közölt adatokkal is.

A táblázatban közölt adatokon túl, mérésem szerint 4-alkil-szubsztituált ciklohexanonok esetén kb. 30-40 perc alatt 80 %-os vagy nagyobb konverziót értem el, mig ezt a konverzióértéket 2-alkil-ciklohexanonok esetén csak 2-2,5 óra alatt értem el, ami alátámasztja a 2-es helyzetü szubsztituensek reakciógátló hatását.

Ismert, hogy 2,2-dialkilciklohexanonok transzfer hidrogénezési reakcióba nem vihetők /75/. Próbáltam cisz-2,6-ditBu-ciklohexanon transzfer hidrogénezését végrehajtani, próbálkozásom sikertelen volt, valószinü, hogy a két nagy térkitöltésü csoport gátló hatása miatt.

3. táblázat

A cisz-alkohol százaléka alkilciklohexanonok gyári katalizátorokkal történő redukciójakor
(A reakcióidő és a konverzió feltüntetése)

c-hexanon / katalizátor	2-Me	2-tBu	4-Me	4-tBu
$RhCl(PPh_3)_3$	76 (190 perc,100%)	89 (190 perc,75%)	61 (6 perc,100%)	73 (10 perc,100%)
$[Rh(NBD)(DPE)_2]PF_6$	69 (300 perc, 87%)	96 (260 perc,67%)	67 (50 perc,100%)	91 (60 perc, 67%)
$RuCl_2(PPh_3)_3$	-	-	37 (80 perc,100%)	31 (130 perc,100%)
$IrCl(CO)(PPh_3)_2$	-	-	35 (240 perc, 84%)	21 (300 perc,100%)

József Attila Tudományegyetem Központi Könyvtára SZEGED

7. táblázat

A cisz-alkilciklohexanol aránya különböző katalizátorok esetén %-ban

Katalizátor	2-Me	4-Me	2-tBu	4-tBu
$RhCl(PPh_3)_3$	76	61	89	73
$[Rh(NBD)(DPE)_2]PF_6$	69	67	96	91
$[Rh(COD)Cl]_2+4PPh_3$	85	63	86	72
$[Rh(COD)Cl]_2+4P(pMePh)_3$	89	65	98	-
$[Rh(COD)Cl]_2+4PBu_3$	83	46	81	44
$[Rh(COD)Cl]_2+2DPE$	77	46	-	57

8. táblázat

4-alkil-ciklohexanon redukciója "in situ" készitett katalizátorokkal

Foszfin	[P]/[Rh]	idő perc	Konverzió %	cisz-izomer %
4-Me-ciklohexanon				
PPh_3	2	20	100	63
	3	35	90	65
	4	140	89	67
$P(pMePh)_3$	2	10	100	65
PBu_3	2	30	100	46
	3	10	92	40
DPM	2	120	99	45
DPE	2	30	100	46
DPP	2	60	97	46
DPB	2	60	93	52
4-tBu-ciklohexanon				
PPh_3	2	10	100	72
	3	20	100	72
	4	40	100	78
PBu_3	2	30	100	44
	3	25	100	45
DPM	2	70	100	38
DPE	2	50	100	57
DPP	2	30	100	60
DPB	2	50	100	61

9. táblázat

2-alkil-ciklohexanon redukciója "in situ" készitett katalizátorokkal

Foszfin	[P]/[Rh]	Idő perc	Konverzió %	cisz-izomer %
2-Me-ciklohexanon				
PPh_3	2	35	100	85
	3	200	96	91
	4	300	91	92
$P(pMePh)_3$	2	30	98	89
PBu_3	2	30	95	83
	3	20	90	86
DPM	2	320	56	52
DPE	2	300	58	77
DPP	2	300	60	80
DPB	2	300	66	85
2-tBu-ciklohexanon				
PPh_3	2	100	91	86
	3	240	24	92
	4	300	15	98
$P(pMePh)_3$	2	300	23	98
PBu_3	2	100	88	81
	3	40	84	83
DPM	2	300	1-2	-
DPE	2	300	1-2	-
DPP	2	300	1-2	-
DPB	2	300	1-2	-

10. táblázat

cisz-2,6-diMe-ciklohexanon redukciója "in situ" készitett katalizátorokkal

Foszfin	[P]/[Rh]	Idő perc	Konverzió %	cisz-alkohol %
PPh_3	2	50	100	98
	3	60	67	99
	4	150	63	99
$P(pMePh)_3$	2	60	100	98
PBu_3	2	90	85	92
	3	95	100	91
DPM	2	300	52	78
DPE	2	300	67	81
DPP	2	300	51	93
DPB	2	300	63	95

11. táblázat

A konverzió és az izomerarány változása az idővel 4-alkil-ciklohexanonok esetén

Katalizátor	Idő perc	Konverzió %	cisz-alkohol %
4-Me-ciklohexanon			
$RhCl(PPh_3)_3$	5	98	65
	15	100	58
	40	100	54
$[Rh(COD)Cl]_2+4PBu_3$	10	75	47
	70	100	44
	200	100	40
$[Rh(COD)Cl]_2+4PPh_3$	5	80	69
	30	100	67
	60	100	65
	140	100	63
$[Rh(COD)Cl]_2+4P(pMePh)_3$	5	90	66
	15	100	64
	40	100	60
	120	100	52
4-tBu-ciklohexanon			
$RhCl(PPh_3)_3$	5	83	72
	20	100	71
	90	100	68
$[Rh(COD)Cl]_2+4PBu_3$	10	57	47
	20	95	45
	30	100	44
$[Rh(COD)Cl]_2+4PPh_3$	5	60	78
	10	80	72
	60	100	70

12. táblázat

A konverzió és az izomerarány változása az idővel 2-alkil-ciklohexanonok esetén

Katalizátor	Idő perc	Konverzió %	cisz-alkohol %
2-Me-ciklohexanon			
$RhCl(PPh_3)_3$	2	83	89
	6	93	-
	10	100	81
	180	100	76
$[Rh(NBD)(DPE)_2]PF_6$	90	58	70
	165	68	-
	300	87	68
	380	98	64
$[Rh(COD)Cl]_2+4PBu_3$	10	85	50
	30	95	46
	60	100	43
2-tBu-ciklohexanon			
$RhCl(PPh_3)_3$	20	44	89
	60	54	86
	100	68	87
	190	75	85
$[Rh(NBD)(DPE)_2]PF_6$	30	18	100
	200	57	98
	420	85	94
$[Rh(COD)Cl]_2+4PBu_3$	20	34	87
	60	67	83
	100	88	82

13. táblázat

A cisz-alkohol mennyiségének változása az alkilszubsztituens nagyságával és helyzetével hidroszililezési reakcióban

	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$ mmól kat. 25°C	$1 \cdot 10^{-2}$ mmól kat. 25°C	$1 \cdot 10^{-2}$ mmól kat. 0°C	$1 \cdot 10^{-2}$ mmól kat. 50°C
2-Me	65	62	70	63
2-iPr	74	73	75	74
2-tBu	81	79	80	80
2-Ph	71	71	67	73
2-cHex	78	69	76	77
4-Me	39	44	36	31
4-tBu	29	37	-	33
4-Ph	31	42	36	-

14. táblázat

A cisz-alkohol mennyiségének változása a katalizátor mennyiségével 4-alkil-ciklohexanonok hidroszililezésekor (30 perc, 25°C)

Katalizátor	4-tBu	4-Me	4-Ph
$2{,}5 \cdot 10^{-3}$ mmól	29	36	31
$5 \cdot 10^{-3}$ mmól	35	39	-
$1 \cdot 10^{-2}$ mmól	46	44	42
$1{,}5 \cdot 10^{-2}$ mmól	47	47	-

15. táblázat

A cisz-alkohol mennyiségének változása a hőmérséklettel 4-alkil-ciklohexanonok hidroszililezésekor

Hőmérséklet °C	4-tBu	4-Me	4-Ph
- 10	17	21	-
0	19	30	35
25	29	39	42
50	33	-	-

16. táblázat

A cisz-alkohol mennyiségének változása a hőmérséklettel 2-alkil-ciklohexanonok hidroszililezésekor

	- 10°C	0°C	25°C	50°C
2-Me	-	70	62	-
2-iPr	77	74	73	-
2-tBu	-	77	80	80
2-cHex	86	76	69	-

SZEGED

5. ÖSSZEFOGLALÁS

1. 2- és 4-alkilszubsztituált ciklohexanonok transzfer hidrogénezését és hidroszililezését vizsgáltam.

2. A transzfer hidrogénezésben:
   - a viszonylag magas reakcióhőmérséklet ellenére a termodinamikailag kevésbé stabilis cisz-izomer képződése volt a döntő;
   - a gyürü azonos szénatomján növelve a szubsztituens térkitöltését, a cisz-izomer mennyisége növekedett;
   - bázikusabb jellegü foszfin ligandum alkalmazásakor a cisz-izomer mennyisége csökkent;
   - a kétfogú ligandum szénlánchosszának növekedése a cisz-izomer mennyiségét növelte a 4-alkil-ciklohexanonoknál;
   - a foszfin - ródium arány növelése csökkentette a katalizátorrendszer aktivitását, kis mértékben növelve a szelektivitást;
   - kisérleti eredményeim és az irodalmi adatok birtokában a reakció sztereokémiai lefutását véleményem szerint döntően a keton molekula sztérikus tényezői határozzák meg.

3. Hidroszililezési reakcióban:
   - a transzfer hidrogénezésnél megfigyelt sztereo-

kémiai lefutástól eltérően a 2-, illetve 4-alkil-szubsztituált ciklohexanonok különböző szelektivitást mutattak: 2-szubsztituens esetén a cisz, 4--szubsztituens esetén a transz alkohol-izomer keletkezése volt domináns;

- a gyürü azonos szénatomján növelve a szubsztituens térkitöltését, a szelektivitás növekedett;
- a hőmérséklet, a katalizátor mennyiségének növelése csökkentette a szelektivitást.

4. Kisérleti eredményeimet összehasonlitva az irodalmi adatokkal, a következő megállapitásokat lehet tenni:
   - a gyári, Wilkinson tipusu Rh, Ru és Ir tartalmú katalizátorokkal kapott szelektivitási irányok megegyeznek a /78/-ban közölt adatokkal;
   - a PPh-nal ill. PBu_3-nal készitett "in situ" katalizátorok esetén kapott jelentős szelektivitási különbségre nincs példa a transzfer hidrogénezés irodalmában;
   - a /91/-ben használt $[Rh(NBD)(PPh_2(CH_2)_nPPh_2]^+$ katalizátorok ellentétes sztereoszelektivitást mutattak, mint az általam alkalmazott $[Rh(COD)\ Cl]_2$ + + $PPh_2(CH_2)_nPPh_2$ "in situ" katalizátorok;
   - nincs példa az irodalomban olyan transzfer hidrogénezési kisérletekre, amely a szelektivitást a konverzió (reakcióidő) függvényében vizsgálta volna;

- nem jelent meg eddig olyan közlemény, amelyben a [P]/[Rh] arány változásának hatását vizsgálták a sztereokémiai lefutásra;
- a hidroszililezési kísérletekben nyert szelektivitási adataim megegyeznek az irodalmi adatokkal;
- a hidroszililezés esetén nem vizsgálták a hőmérséklet és a katalizátor mennyiségének hatását a sztereoszelektivitásra.

6. I R O D A L O M J E G Y Z É K

1./ O. Hassel: Tidskrift for Kjemi, Bervesen og Metallurgi 3, 32 (1943).

2./ D. H. R. Barton: Experentia 6, 316 (1950).

3./ M. Calvin: J. Amer. Chem. Soc. 61, 2230 (1939).

4./ M. Iguchi, J. Chem. Soc. Japán, 60, 1287 (1939).

5./ L. Vaska, J. W. Diluzio, J. Amer. Chem. Soc., 84, 679 (1962).

6./ F. H. Jardine, J. A. Osborn, G. Wilkinson, J. F. Young, Chem. Ind. (London), 560 (1965).

7./ J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. (A) 1711 (1966).

8./ J. F. Young, J. A. Osborn, F. H. Jardine, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 131 (1965).

9./ B. R. James, Homogeneous Hydrogenation, John Wiley and Sons, New York 1973.

10./ F. J. Mc Quillin Homogeneous Hydrogenation in Organic Chemistry, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht 1976.

11./ A. J. Birch, D. H. Williamson, Org. React., 24, 1 (1976).

12./ B. R. James in Advances in Organometallic Chemistry (eds. F.G.A. Stone, R. West) Vol. 17., Academic Press, New York, 1979, p. 319-405.

13./ C. Masters Homogeneous Transition ▾ metal Catalysis - a gentle art, Chapman and Hall, London, 1981.

14./ C. A. Tolman, P. Z. Meakin, D. L. Lindner, J. P. Jesson, J. Amer. Chem. Soc., 96, 2762 (1974).

15./ H. C. Clark, C. Jablonski, J. Halpern, A. Mantovani, T. A. Weil, Inorg. Chem., 13, 1541 (1974).

16./ R. H. Crabtree, H. Felkin, T. F. Khan, G. F. Morris, J. Organometal Chem., 168, 183 (1979).

17./ J. Halpern in Organotransition Metal Chemistry (eds. Y. Ishida, M. Tsutsui), Plenum Press, New York, 1975, p. 109.

18./ G. Briejen, T. J. Nestrick, Chem. Revs. 74, 567 (1974).

19./ I. S. Kolomnikov, V. P. Kukolev, M. E. Volpin, Uspehi Khim., 43, 339 (1974).

20./ T. Nishiguchi, K. Tachi, K. Fukuzumi, J. Org. Chem., 40, 237 (1975).

21./ R. R. Schrock, J. A. Osborn, J. Chem. Soc. Chem. Commun, 567 (1970).

22./ Y. Sasson, J. Blum, Tetrahedron Lett., 2167 (1971).

23./ H. Imai, T. Nishiguchi, K. Fukuzumi, J. Org. Chem. 41, 665 (1976).

24./ A. Dobson, S. D. Robinson, Inorg. Chem., 16 137 (1977).

25./ G. Mestroni, A. Camus, G. Zassinovich, Aspects Homog. Catal. (eds. R. Ugo) Vol. 4. D. Reidel Publishing Company, Dordeckt, Hollandia, 1981, p. 71.

26./ C. Masters, A. A. Kiffen, J. P. Visser, J. Amer. Chem. Soc., 98, 1357 (1976).

27./ Y. Sasson, J. Blum, J. Org. Chem., 40, 1887 (1975).

28./ H. Imai, T. Nishiguchi, K. Fukuzumi, J. Org. Chem., 39, 1622 (1974).

29./ J. L. Speier in Advances in Organometallic Chemistry (eds. F. G. A. Stone and R. West) Vol. 17. Academic Press, New York, 1979, p. 417-447.

30./ I. Ojima in Fundamental Research in Homogeneous Catalysis (eds. Y. Ishii and M. Tsutsui) Vol. 2. Plenum Press, New York, 1978, p. 181-206.

31./ R. J. P. Corrin, J. J. E. Moreav, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 38 (1973).

32./ L. Anderson, N. W. Mc Naughton, J. Amer. Chem. Soc., 64, 1456 (1942).

33./ W. R. Patterson, J. A. Roth, R. L. Burwell, J. Amer. Chem. Soc., 93, 839 (1971).

34./ J. Horinti, M. Polányi, Trans Faraday Soc., 30, 1164 (1934).

35./ G. Y. Takagi, S. Teratani, K. Tanaka, J. Catal., 27, 79 (1972).

36./ P. Geneste, M. Bounet, M. Rodriguez, J. Catal., 57, 147 (1979).

37./ K. von Anwers, Liebigs Ann. Chem., 420, 84 (1920).

38./ A. Skita, Liebigs Ann. Chem., 431, 1 (1923).

39./ G. Vavon, Bull. Soc. Chim. France, 666 (1926).

40./ J. H. Bewster, J. Amer. Chem. Soc., 76, 6361 (1954).

41./ D. H. R. Barton, J. Chem. Soc., 1027 (1953).

42./ R. J. Wicher, J. Chem. Soc., 2165 (1956).

43./ R. L. Augustine, D. C. Miglerini, R. E. Foscante, C. S. Sodano, W. J. Sisbarro, J. Org. Chem., 34, 1075 (1969).

44./ S. Mitsui, H. Saito, S. Sekiguchi, Y. Kumagi, Y. Senda, Tetrahedron, 29, 1531 (1973).

45./ S. Teratani, K. Tanaka, H. Ogawa, K. Taya, J. Catal., 51, 372 (1978).

46./ S. Teratani, K. Tanaka, H. Ogawa, K. Taya, J. Catal., 70, 347 (1981).

47./ E. L. Eliel, The Chemistry of Carbon Compounds Mc Graw-Hill, New York, 1962, p. 243.

48./ M. Kraus, Advances in Catalysis, 29, 151 (1980).

49./ K. Tanaka, Y. Takagi, O. Nomura, J. Kobayashi, J. Catal., 35, 24 (1974).

50./ T. Chihara, K. Tanaka, Bull. Soc. Chem. Japan, 53, 3270 (1980).

51./ M. Sugakara, S. Tsuchide, J. Anarawa, Chem. Letters, 1389 (1974).

52./ N. G. Gaylord Reduction with complex Metal Hydrides, Intercience, New York (1956).

53./ J. R. Boone, E. C. Ashby in Topics in Stereochemistry (eds. N. C. Allinger, E. L. Eliel) Vol. 11. John Wiley and Sons, New York, 1979, p. 54.

54./ H. C. Brown, S. Krishnamurthy, Tetrahedron, 35, 567 (1979).

55./ D. C. Wigfield, Tetrahedron, 35, 449 (1979).

56./ E. C. Ashby, F. R. Dobbs, H. P. Hopkins, J. Amer. Chem. Soc., 95, 2823 (1973).

57./ E. C. Ashby, F. R. Dobbs, H. P. Hopkins, J. Amer. Chem. Soc., 97, 3158 (1975).

58./ E. C. Ashby, J. R. Boone, J. Amer. Chem. Soc., 98, 5524 (1976).

59./ D. C. Wigfield, F. W. Gowland, Tetrahedron Lett., 3373 (1976).

60./ D. C. Wigfield, F. W. Gowland, J. Org. Chem., 42, 1108 (1977).

61./ W. C. Rauben, G. J. Fonken, D. S. Noyce, J. Amer. Chem. Soc., 78, 2579 (1956).

62./ M. Cherest, H. Felkin, Tetrahedron Lett., 2205 (1968).

63./ J. Klein, Tetrahedron, 30, 3349 (1974).

64./ N. T. Ank, O. Eizenstein, Tetrahedron Lett., 155 (1976).

65./ N. T. Ank, O. Eizenstein, Nouv. J. Chim., 1, 61 (1977).

66./ E. C. Ashby, J. R. Boone, J. Org. Chem., 41, 2890 (1976).

67./ J. C. Ricker, J. Org. Chem., 30, 324 (1965).

68./ E. L. Eliel, Y. Seuda, Tetrahedron, 26, 2411 (1970).

69./ D. C. Wigfield, Can. J. Chem., 55, 646 (1977).

70./ A. V. Kamernitzky, A. A. Akhrem, Tetrahedron, 18, 705 (1962).

71./ S. Krishnamerthy, H. C. Brown, J. Amer. Chem. Soc., 3383 (1976).

72./ M. Gargano, P. Gianuocaro, M. Rossi, J. Organometal. Chem., 129, 239 (1977).

73./ H. B. Henbest, A. Zurgiyak, J. Chem. Soc. Perkin I. 604 (1974).

74./ M. J. Andrews, C. N. Pillai, Indian J. Chem., Sect. B., 163, 465 (1978).

75./ H. B. Henbest, T. R. B. Mitchell, J. Chem. Soc. C., 785 (1970).

76./ M. Gulotti, R. Ugo, S. Colonna, J. Chem. Soc. C., 2652 (1971).

77./ Y. M. Y. Haddad, H. B. Henbest, J. Husbands, T. R. B. Mitchell, J. Trocka-Grimshow, J. Chem. Soc. Perkin I., 596 (1974).

78./ V. Z. Sharf, L. Kh. Freidlin, V. N. Krutii, J. S. Shekoyan, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., 1330 (1974).

79./ G. Zassinovich, G. Mestroni, A. Camus, J. Organomet. Chem., 168, C37 (1979).

80./ K. Tani, K. Suwa, E. Tanigawa, T. Yoshida, T. Okano, S. Otsuka, Chem. Letters, 261 (1982).

81./ J. Kaspar, R. Spogliarich, M. Graziani, J. Organomet. Chem., 231, 71 (1982).

82./ P. Svoboda, J. Hetflejs, Collect. Czech. Chem. Commun, 42, 2177 (1977).

83./ Gy. Göndös, J. C. Orr, J. Chem. Soc. Chem. Coomun, 1238 (1982).

84./ I. Ojima, M. Nihonyanagi, Y. Nagai, Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 3722 (1972).

85./ J. Ishiyama, Y. Seuda, I. Shinada, S. Imaizumi, Bull. Chem. Soc. Japan, 52, 2353 (1979).

86./ M. F. Semmelhack, R. N. Misra, J. Org. Chem. 47, 2469 (1982).

87./ L. Schmerling, J. Amer. Chem. Soc., 69, 1121 (1947).

88./ T. H. Coffield, A. M. Filbey, G. G. Ecke, A. J. Kolka, J. Amer. Chem. Soc., 5019 (1957).

89./ Vogel's Textbook of practical organic chemistry, (4 eds.), Lougman gl., London 1978, 426. p.

90./ J. Chatt, L. M. Venanzi, J. Chem. Soc., 4735 (1957).

91./ R. Spogliavich, G. Zassinovich, G. Mestroni and M. Graziani, J. Organometal. Chem., 81, 198 (1980).

92./ T. Kitamuta, N. Saramoto, T. Joh, Chem. Lett., 379 (1973).

93./ F. Martinelli, G. Mestroni, A. Camus, G. Zassinovich, J. Organometal. Chem., 220, 383 (1981).

94./ Sz. Tőrös, L. Kollár, B. Heil, L. Markó, J. Organomet. Chem., 255, 377 (1983).

95./ H. C. Brown, S. Krishnamurthy, J. Amer. Chem. Soc., 94, 7159 (1972).

96./ H. C. Brown, V. Varma, J. Org. Chem., 39, 1631 (1974).

97./ J. Klein, Tetrahedron, 30, 3349 (1974).

Köszönetemet fejezem ki Dr. Bartók Mihály tanszékvezető egyetemi tanárnak, hogy az általa vezetett Tanszéken és kutatócsoportban lehetővé tette doktori értekezésem elkészitését.

Köszönöm Dr. Felföldi Károly egyetemi adjunktusnak munkámhoz nyújtott sokoldalú segitségét és szakmai irányitását.