

# Új, vízoldható Pd-katalizátorok alkalmazása Sonogashira-kapcsolásban



**Készítette: Homolya Levente**

**Témavezetők: Dr. Joó Ferenc, Dr. Udvardy Antal, Dr. Voronova Krisztina**  
*Debreceni Egyetem, Fizikai Kémiai Tanszék*

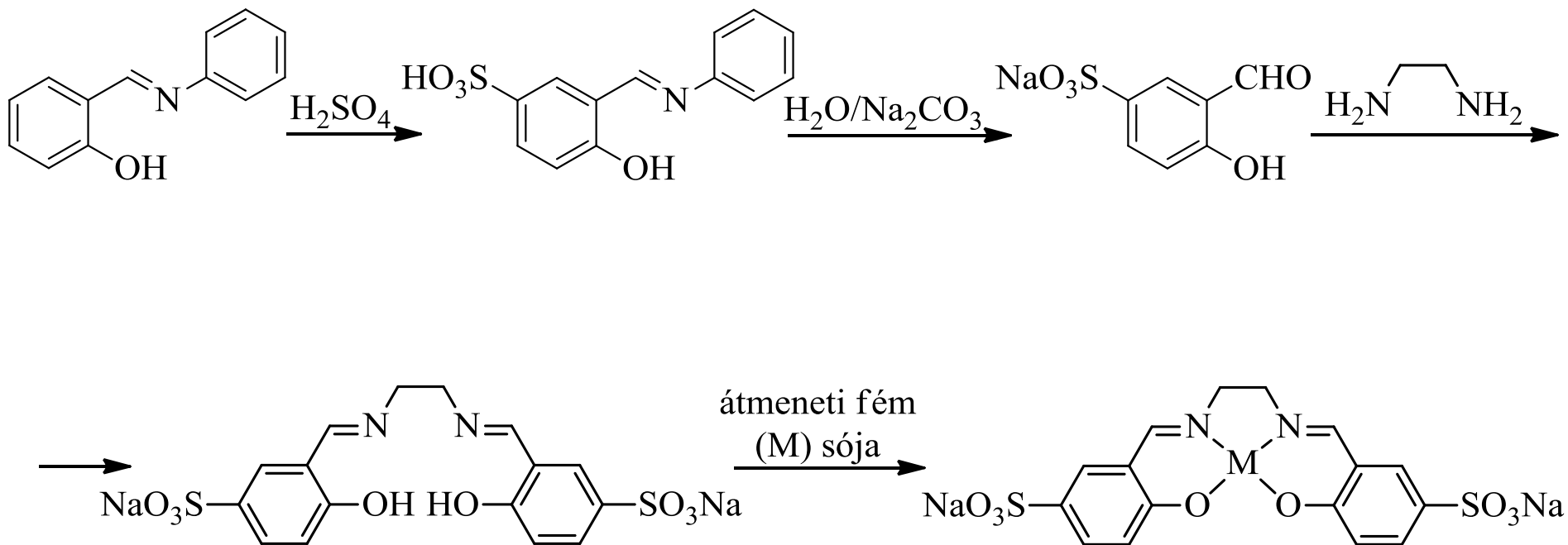
*XXXII. OTDK Veszprém, 2015. április 9-11.*

# Tartalom

- Irodalmi áttekintés
- A szalán ligandumok és palládiummal alkotott komplexeik
- Az előállított vegyületek katalitikus aktivitásának vizsgálata Sonogashira kapcsolási reakcióban
- Összefoglalás

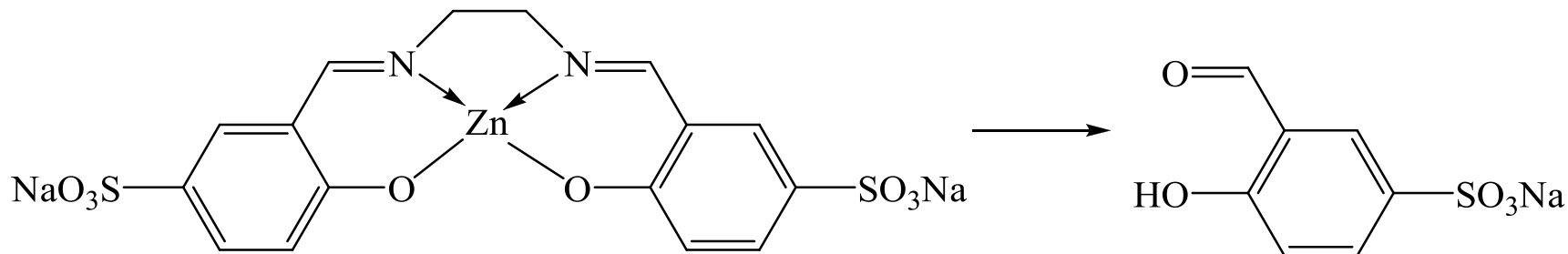
# A szulfonált szalén ligandum és fémkomplexeinek előállítása

3

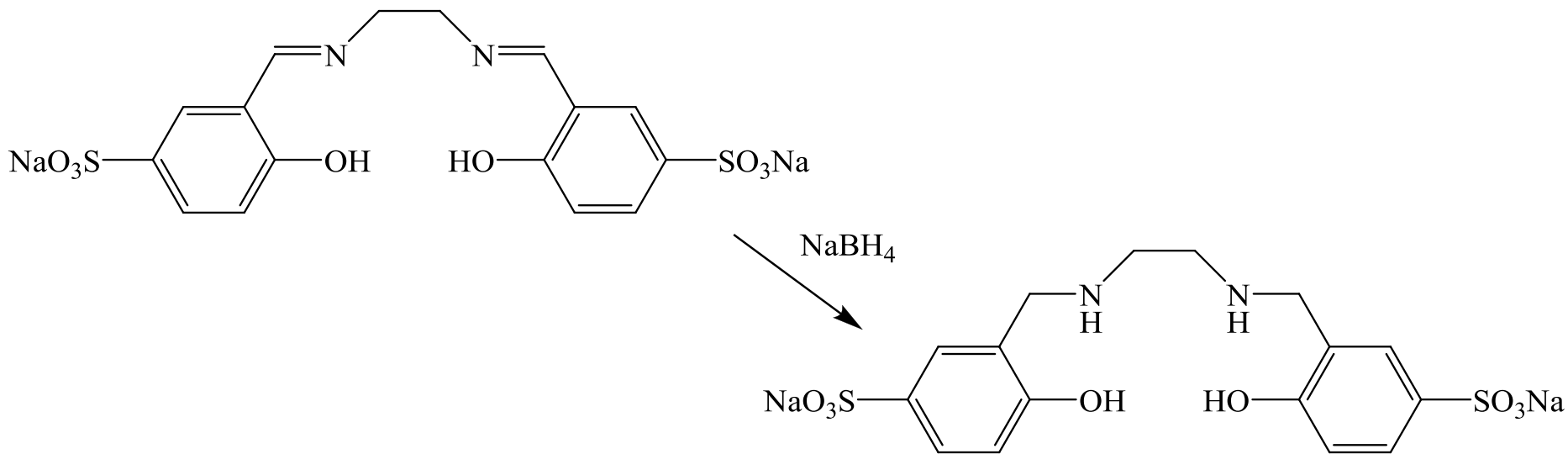


W. Langenbeck, K. Oehler, *Chem. Ber.*, **1956**, 89, 2455.

# A vízoldható szalén ligandumok és komplexeik stabilitása



É. Delahaye, M. Diop, R. Welter, M. Boero, C. Massobrio, P. Rabu and G. Rogez, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 4450 .



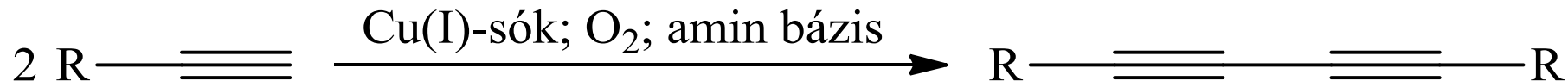
I. Correia, J. Costa Pessoa, L. F. Veiros, T. Jakusch, A. Dornyei, T. Kiss, M. M. C. A. Castro, C. F. G. C. Geraldes, F. Avecilla, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2301.

# A Sonogashira-kapcsolás



R = aril, vinil  
X = I, Br, OTf

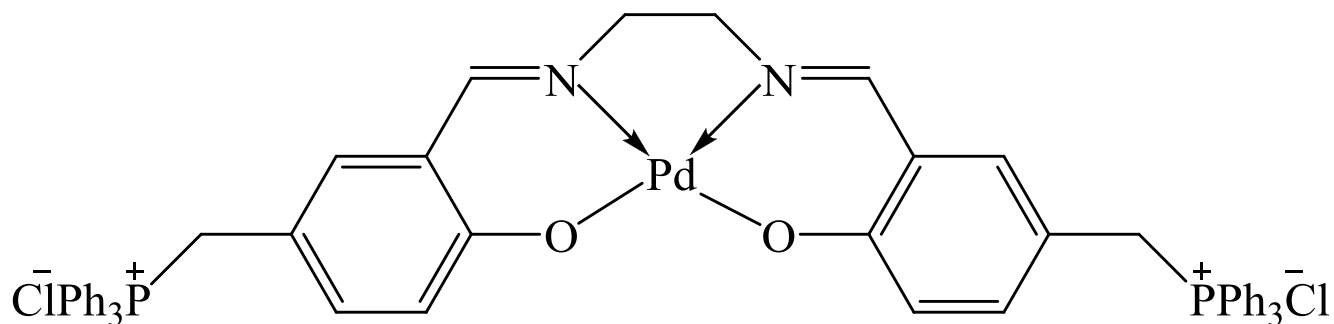
K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 16, 4467.



C. Glaser, *Ber. Dtsch. Chem.* **1869**, 2, 422.

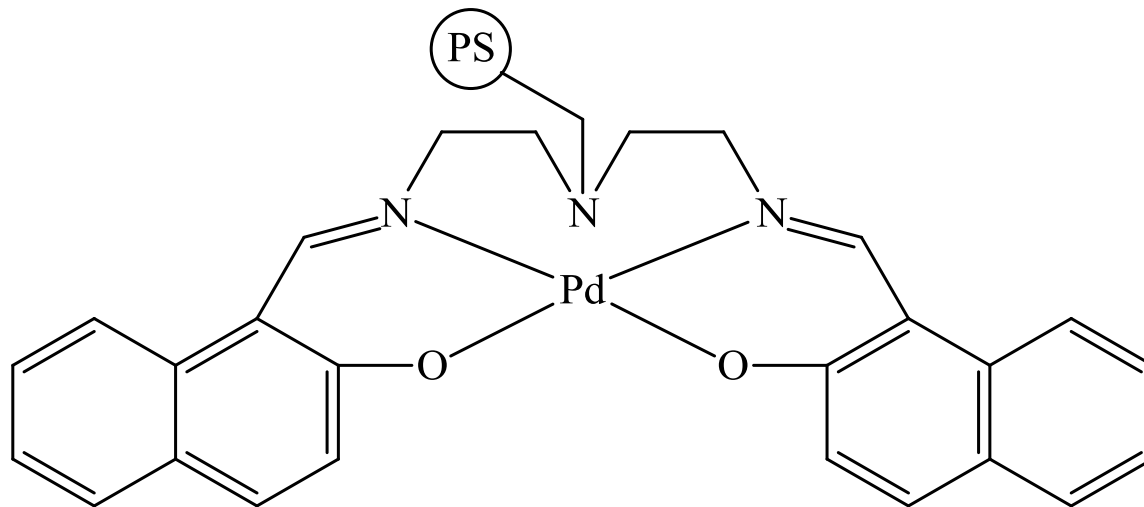
# Sonogashira reakció Pd-szalén komplexekkel

6



TOF = 10 – 35  $\text{h}^{-1}$

M. Bakherad, A. Keivanloo, B. Bahramian, M. Hashemi, *Tetrahedron Lett.*, **2009**, 50, 1557.

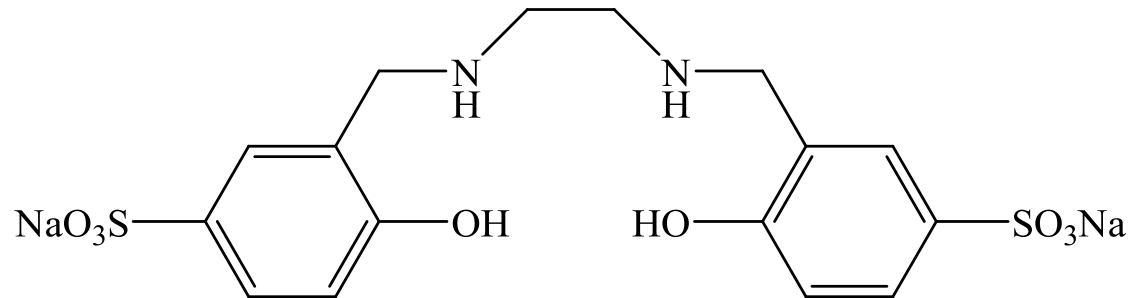


TOF = 20 – 70  $\text{h}^{-1}$

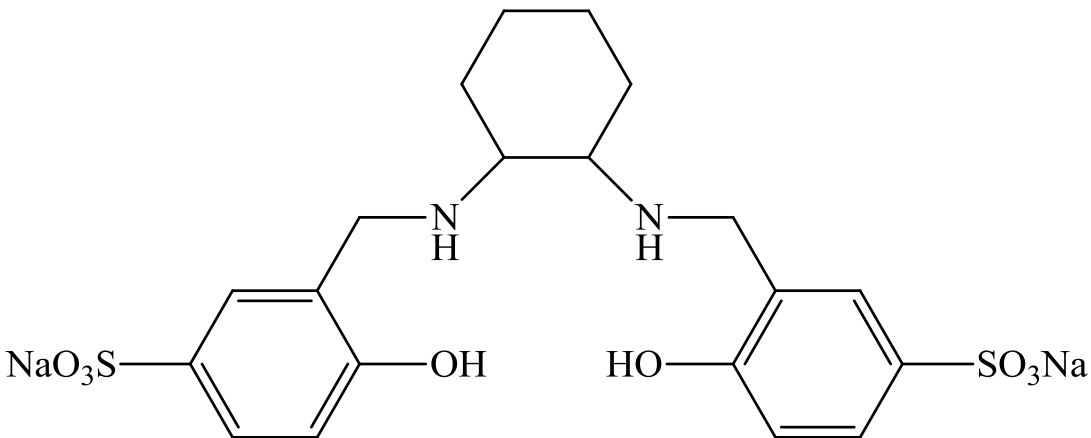
M. Bakherad, A. H. Amin, A. Kevianloo, B. Bahramian, M. Raeissi, *Tetrahedron Lett.*, **2010**, 51, 5653.

# Az előállított ligandumok

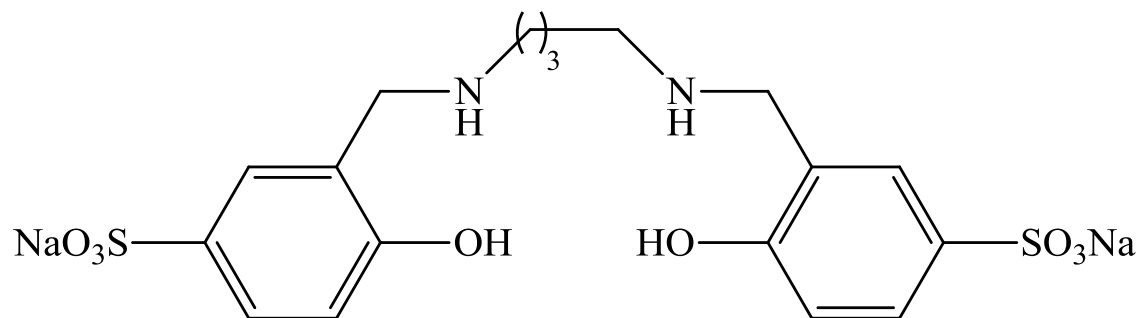
HSS



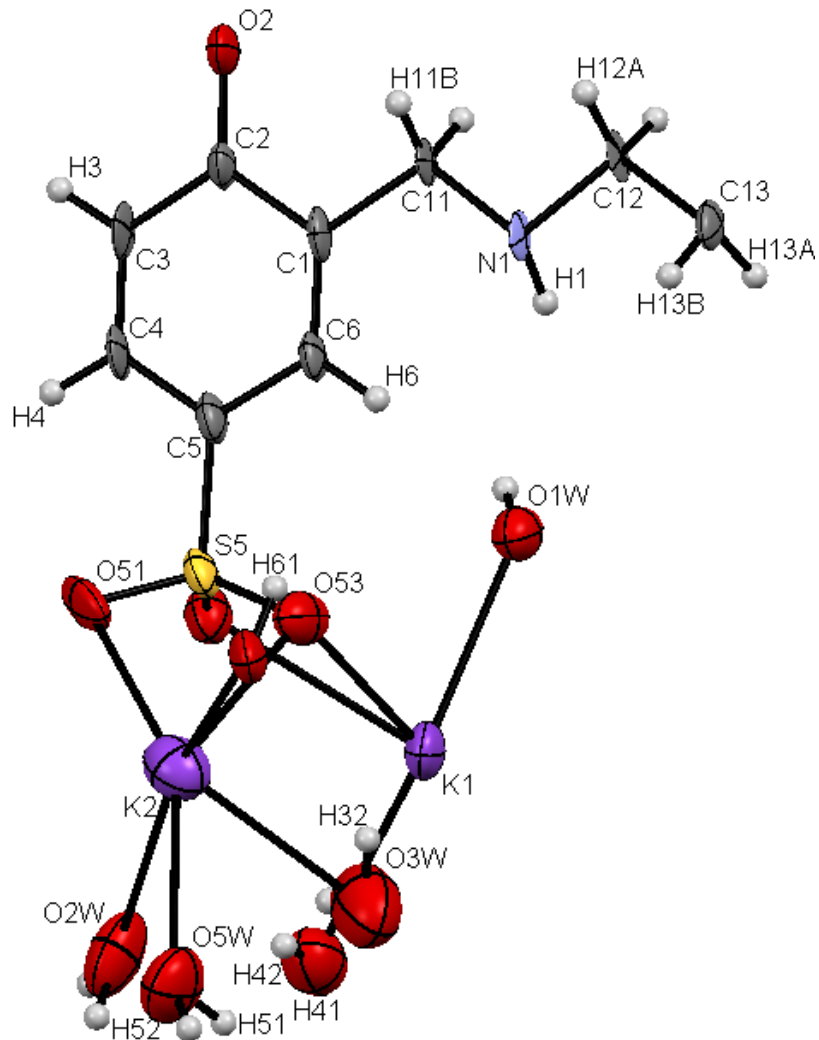
CyHSS



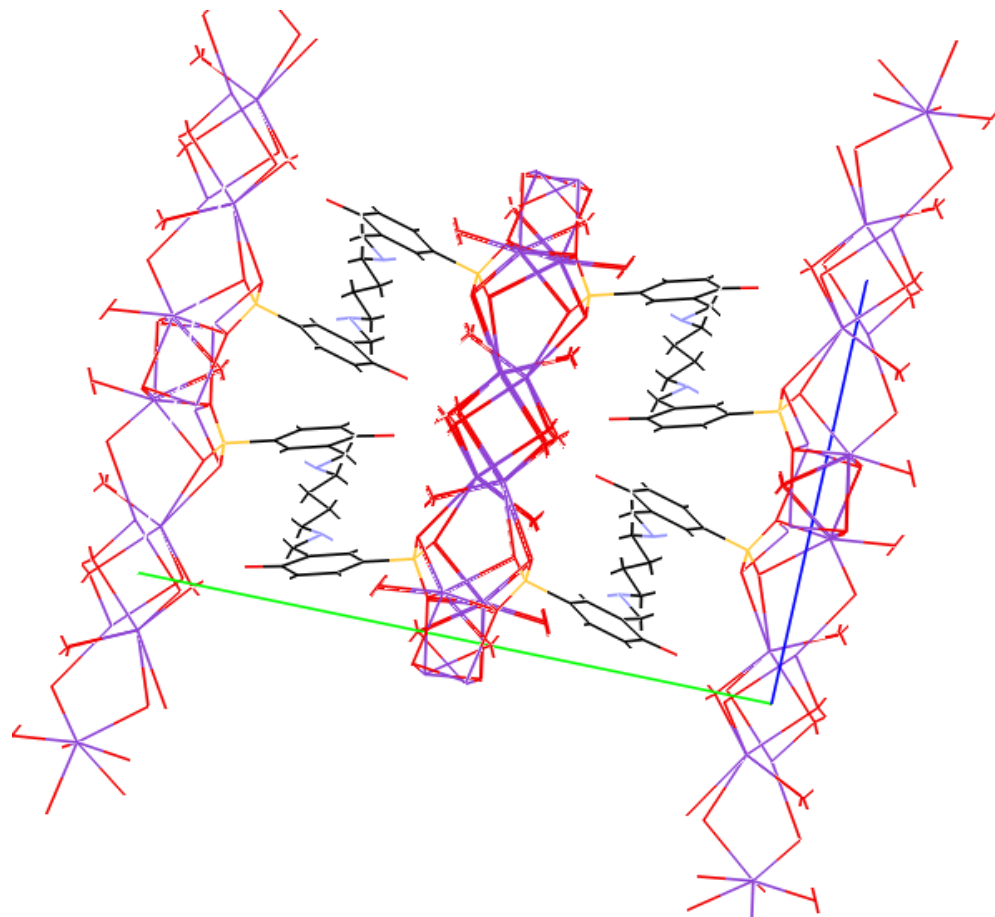
BuHSS



# A BuHSS ligandum molekulaszervezete



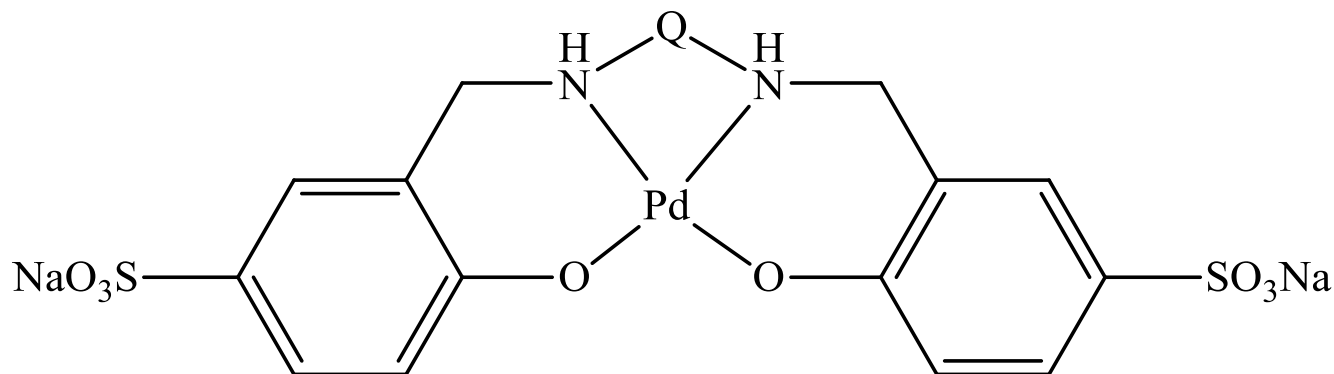
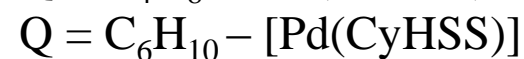
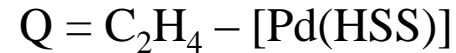
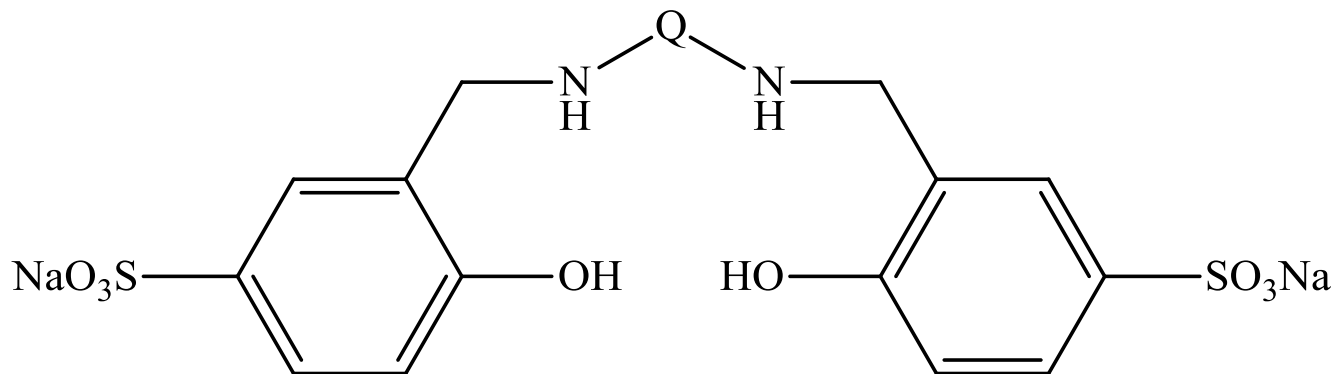
A kristály aszimmetrikus egysége



A ligandum hosszútávú elrendeződése

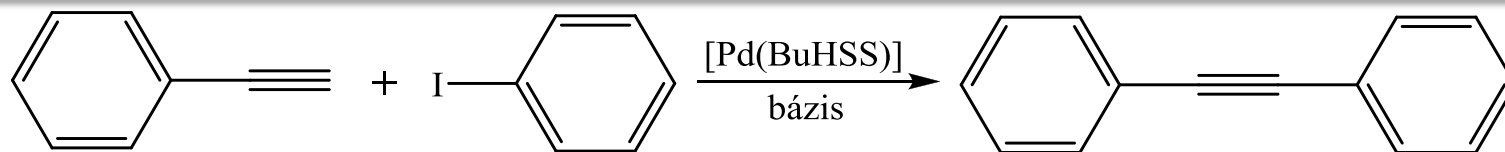


# A vízoldható palládium-szalán komplexek előállítása



# A bázis kiválasztása és mennyiségének hatása a reakcióra

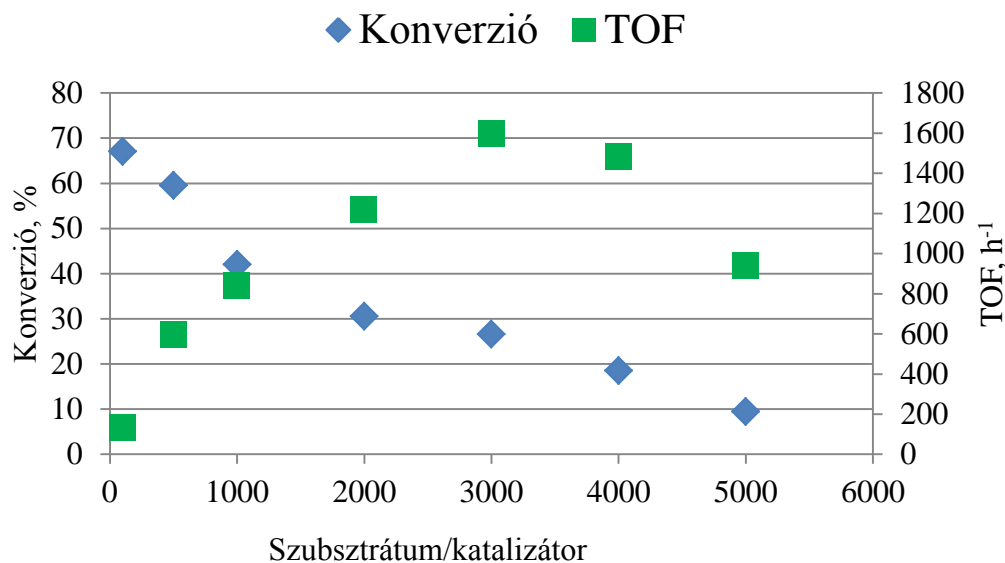
10



	Bázis	A bázis mennyisége (mmol)	Konverzió (%)
1	-	-	2
2	NaOH	1	20
3	KOH	1	37
4	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1	10
5	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1	3
6	KHCO <sub>3</sub>	1	2
7	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1	11
8	HCOONa	1	2
9	HCOOK	1	2
10	CH <sub>3</sub> COONa	1	2
11	Dietil-amin	1	43
12	Pirrolidin	1	67
13	1,5-Diazabiciklo[4.3.0]non-5-én	1	29
14	Trietil-amin	0,5	61
15	Trietil-amin	1	74
16	Trietil-amin	1,5	92
17	Trietil-amin	2	93
18	Trietil-amin	2,5	93
19	Trietil-amin	3	93

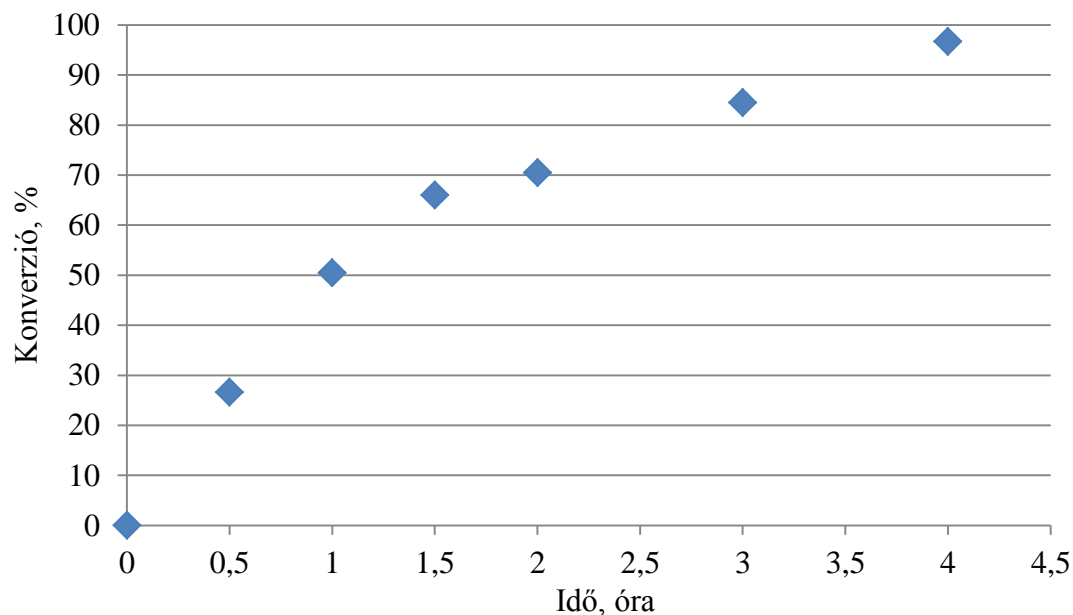
Reakciókörülmények:  
 0,5 mmol jódbenzol;  
 0,75 mmol fenilacetilén;  
 $5 \cdot 10^{-3}$  mmol [Pd(BuHSS)];  
 3 ml víz;  
 1 óra;  
 80 °C.

# A szubsztrátum/katalizátor arány és a reakció időfüggésének vizsgálata



Reakciókörülmények:  
0,5 mmol jódbenzol;  
0,75 mmol fenilacetilén;  
katalizátor: [Pd(BuHSS)];  
2 mmol TEA;  
3 ml víz;  
80 °C;  
30 perc

Reakciókörülmények:  
0,5 mmol jódbenzol;  
0,75 mmol fenilacetilén;  
 $1,67 \cdot 10^{-4}$  mmol [Pd(BuHSS)];  
2 mmol TEA;  
3 ml víz;  
80 °C.



# Aril-halogenidek és terminális acetilének kapcsolása

12

	Aril-halogenid	Terminális acetilén	Konverzió (%)
1	jódbenzol	fenilacetilén	51
2	jódbenzol	4-etinil-anizol	60
3	jódbenzol	propargil-alkohol	8
4	4-jódanilin	fenilacetilén	34
5	4-jódanizol	fenilacetilén	35
6	1-jód-4-nitrobenzol	fenilacetilén	87
7	1-bróm-4-jódbenzol	fenilacetilén	93
8	2,4-difluor-1-jódbenzol	fenilacetilén	37
9 <sup>a</sup>	1-jód-4-klórbenzol	fenilacetilén	66
10 <sup>a</sup>	brómbenzol	fenilacetilén	64
11 <sup>a</sup>	1,3-dibrómbenzol	fenilacetilén	89
12 <sup>a</sup>	1-brómnaftalin	fenilacetilén	16
13 <sup>b</sup>	klórbenzol	fenilacetilén	22
14 <sup>b</sup>	1,2-diklórbenzol	fenilacetilén	69

Reakciókörülmények:

$1,67 \cdot 10^{-4}$  mmol [Pd(BuHSS)];  
0,5 mmol aril-halogenid;  
0,75 mmol terminális acetilén;  
2 mmol TEA;  
3 ml víz;  
80 °C;  
1 óra.

<sup>a</sup>  $10^{-3}$  mmol [Pd(BuHSS)],  
20 óra

<sup>b</sup>  $5 \cdot 10^{-3}$  mmol [Pd(BuHSS)];  
20 óra

# Sonogashira-kapcsolás ioncserélőn rögzített katalizátorral

	<b>Ioncserélő</b>	<b>Reakcióidő (óra)</b>	<b>Konverzió (%)</b>
1	Dowex 1X8-100	2	54
2	Dowex 1X8-100	2+2 <sup>a</sup>	70
3	Dowex 1X8-100	4	71
4	Amberlite IRA-900	2	56
5	Amberlite IRA-900	2+2 <sup>a</sup>	71
6	Amberlite IRA-900	4	71

A rögzítés reakciókörülményei:  
250 mg ioncserélő;  
50 mg [Pd(BuHSS)];  
75 ml 0,01 M HCl-oldat;  
szobahőmérséklet;  
3 nap.

Reakciókörülmények:  
0,5 mmol jódbenzol;  
0,75 mmol fenilacetilén;  
5·10<sup>-3</sup> mmol [Pd(BuHSS)];  
2 mmol TEA;  
3 ml víz;  
60 °C.

<sup>a</sup> A reakcióelegyet két óra reakcióidő után megállítottam, a katalizátort kiszűrtem, majd újabb két órán keresztül kevertetem a reakcióelegyet

# A szol-gél módszerrel kapott katalizátor aktivitásának vizsgálata



25 mg komplexet oldottam 2,5 ml vízben, majd ehhez hozzáadtam 3,5 ml metanolt és 2,5 ml TMOS-t. A reakcióelegyet gélesedésig kevertetem, majd a keverést megszüntetve egy hétvégére állni hagytam. Ezt követően a maradék víz és metanol eltávolítása érdekében a gélesedett katalizátort 40 °C-on vákuumban P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> felett szárítottam és ennek eredményeképpen kemény, üvegszerű katalizátort kaptam.

Reakcióidő (óra)		Konverzió (%)
1	1	20
2	2	42
3	1+1 <sup>a</sup>	4

Reakciókörülmények:

14,8 mg elüvegesített katalizátor;  
szubsztrátum/katalizátor = 1000/1  
0,5 mmol jódbenzol;  
0,75 mmol fenilacetilén;  
2 mmol TEA;  
3 ml víz, 80 °C

<sup>a</sup> A katalizátort 1 órán keresztül kevertetem vízzel és trietil-aminnal, majd a szűrés után kapott anyalúgot használtam a reakcióban.

# Összefoglalás

- Három vízoldható Pd-szalán komplex előállítás, a BuHSS kristályszerkezetének meghatározása
- Legmagasabb TOF érték  $1596 \text{ h}^{-1}$  trietil-amin bázissal,  $3000/1 = \text{szubsztrátum/katalizátor}$  és  $1:4 = \text{szubsztrátum/bázis}$  aránynál  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  hőmérsékleten, 30 perc reakcióidő alatt
- Halogénszármazékok és terminális acetilének kapcsolása
- A szol-gél módszerrel történő heterogenizálás sikeresnek mondható
- Az előállított komplexek kiemelkedő aktivitást mutatnak vizes közegű, foszfin- és rézmentes Sonogashira kapcsolási reakcióban, hozzáadott fázistranszfer katalizátor nélkül

# KÖSZÖNÖM A MEGTISZTELŐ FIGYELMET!

THE NAME'S BOND,



HYDROGEN BOND

Dr. Joó Ferenc  
Dr. Udvardy Antal  
Dr. Voronova Krisztina  
Dr. Bényei Attila



Nemzeti  
Kiválóság  
Program



*A kutatás az OTKA (K 101372), a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0043 számú ENVIKUT projekt keretében és a TÁMOP 4.2.4.A/2-11-1-2012-0001 Nemzeti Kiválóság Program című kiemelt projekt keretében az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.*

SZÉCHENYI 2020



MAGYARORSZÁG  
KORMÁNYA

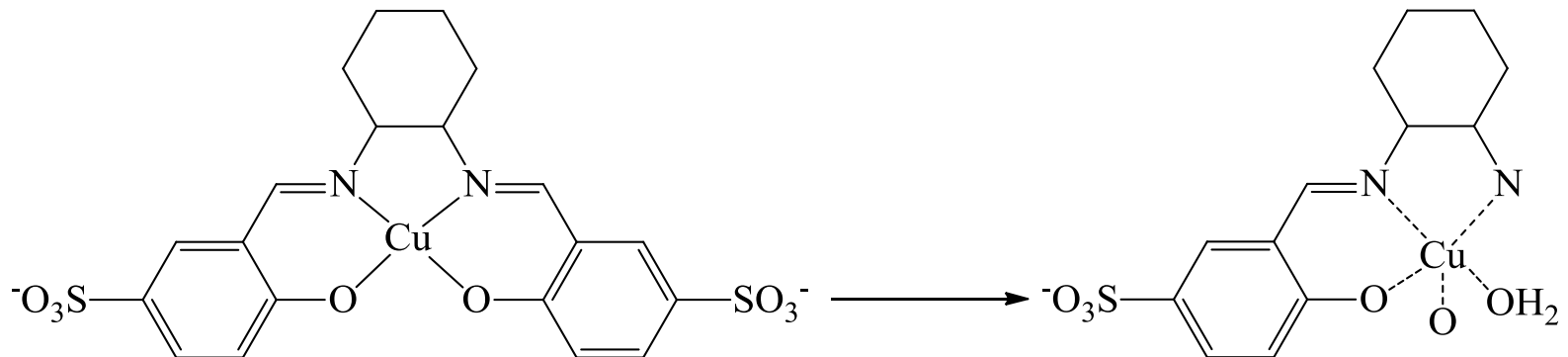
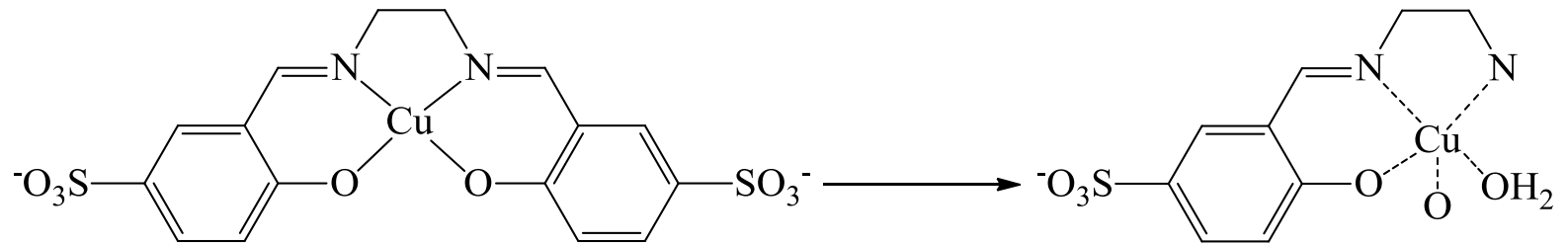
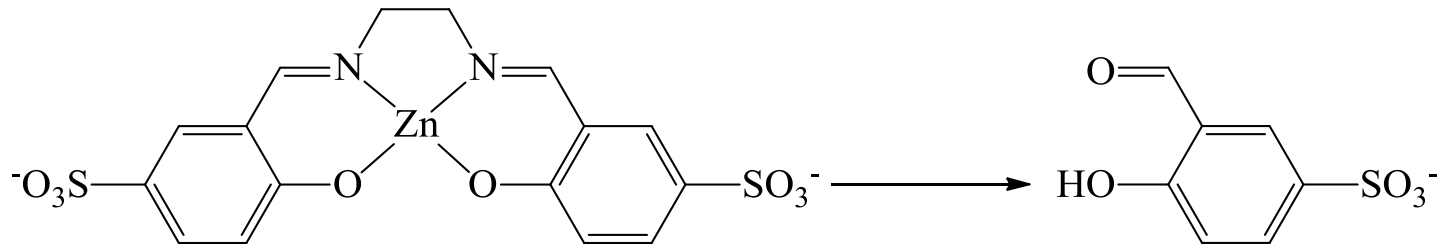
Európai Unió  
Európai Szociális  
Alap



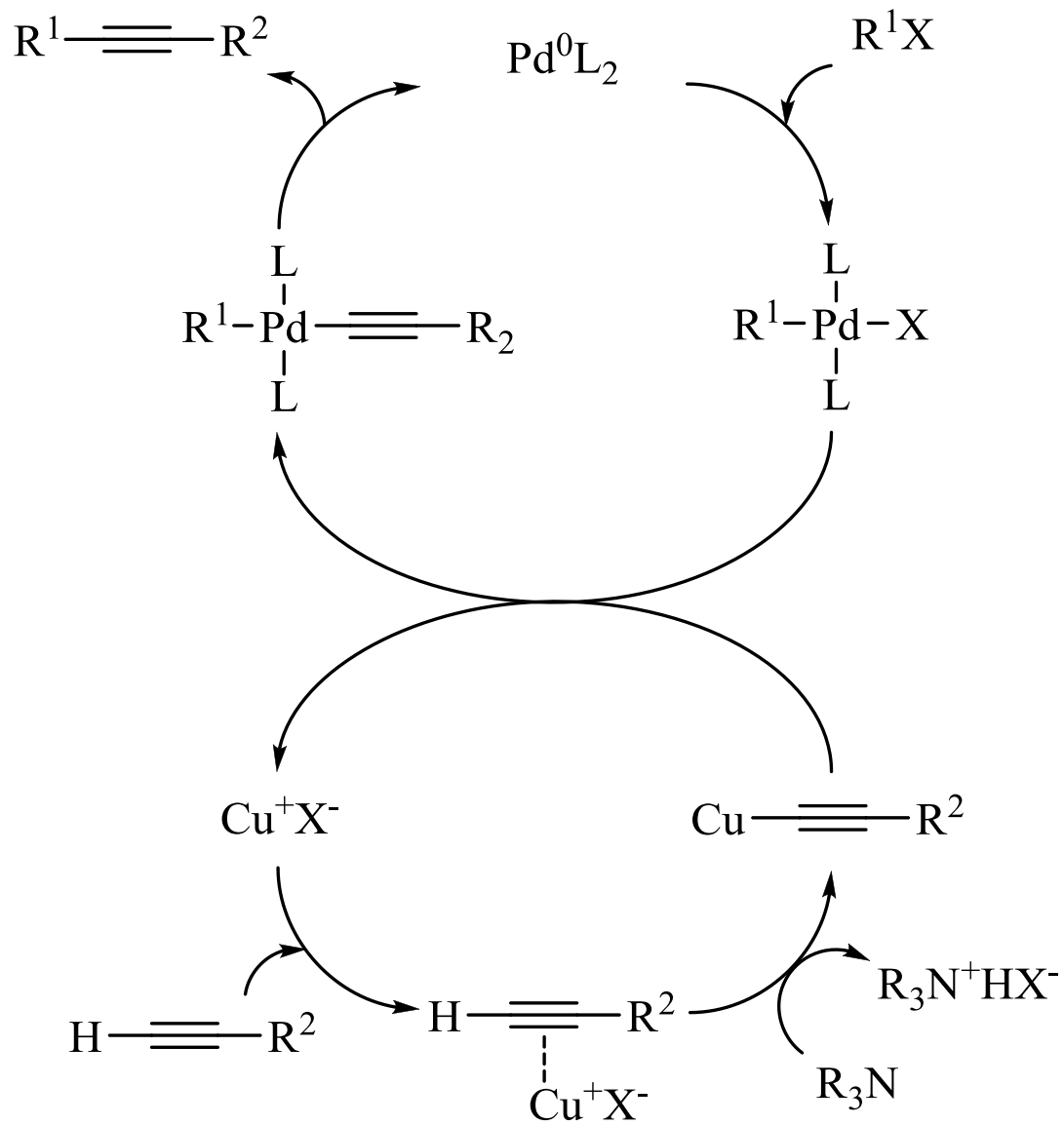
BEFEKTETÉS A JÖVŐBE



# Függelék I



# Függelék II



# Függelék III

