



# Félszendvics-Ru(II) komplexek mechanokémiai előállítása golyósmalomban

**SZOLNOKI Csenge Tamara, ERDEI Szabolcs Róbert, UDVARDY Antal, PAPP Gábor, JOÓ Ferenc, KATHÓ Ágnes**

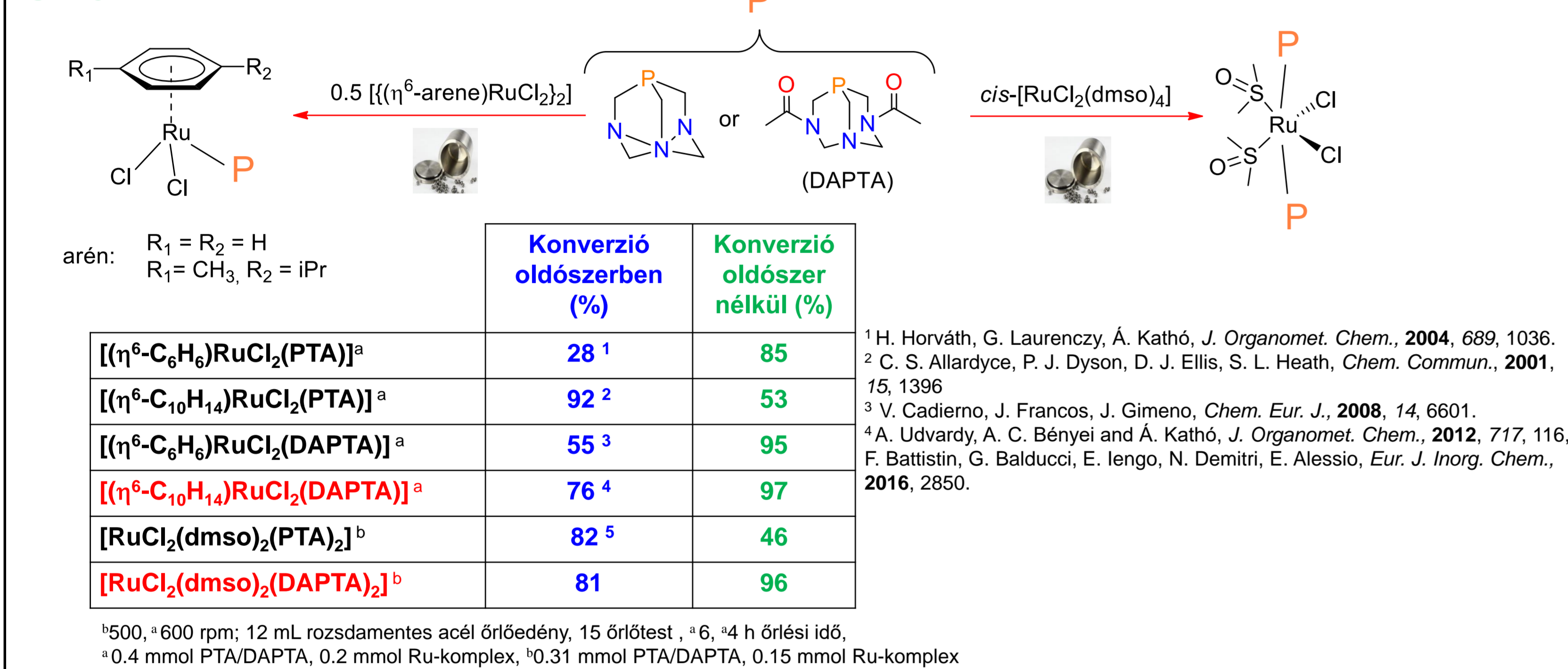
Debreceni Egyetem, Fizikai Kémiai Tanszék,  
4032 Debrecen, Egyetem tér 1.

## Bevezetés

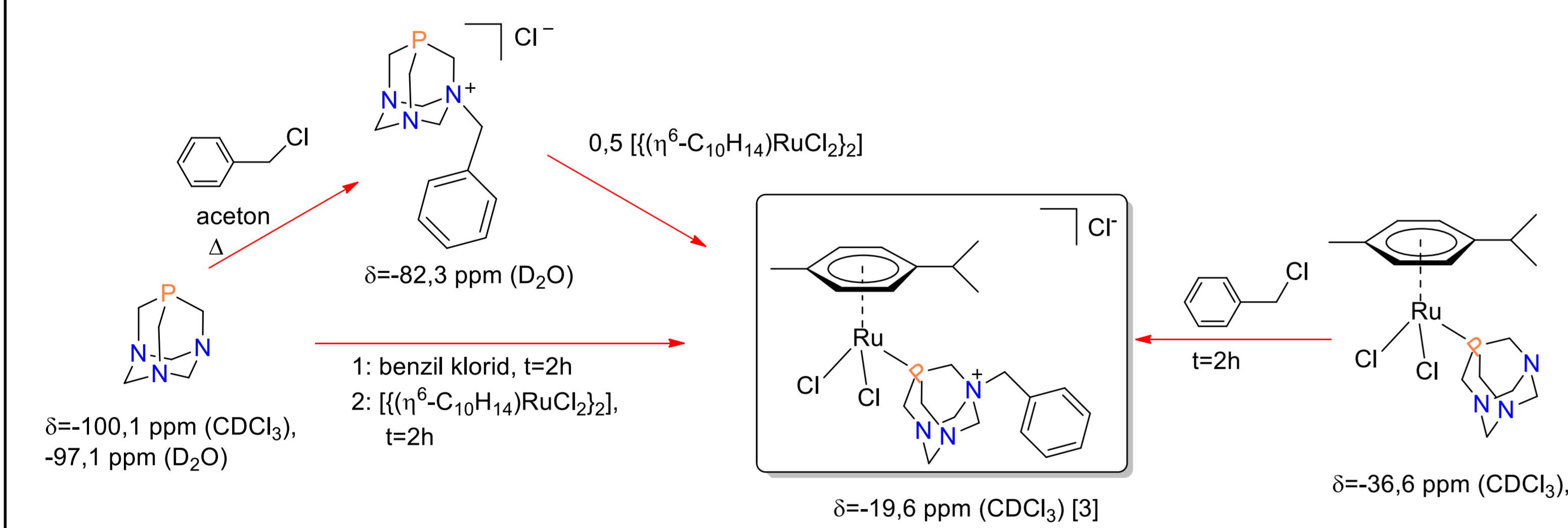
Arisztotelész (i.e. 384 - i.e. 322) szerint "No Coopora nisi Fluida" azaz „Oldószer nélkül nem játszódnak le reakciók” (mai fogalmakkal), mely kijelentés természetesen ellentmond az oldószermentes mechanokémiai reakciók létezésének. Ugyanakkor felvetette annak lehetőségét, hogy a későbbiekben éppen ennek a „problémának” a megoldásán fáradozzanak a kutatók. Ezért a zöld kémia alapelveit szem előtt tartva, reakcióinkat különböző típusú golyósmalmokban hajtjuk végre. A módszerrel olyan szintéziseket is végrehajthatunk, melyek oldószer használatával nem kivitelezhetők, illetve kizárhatjuk a sok esetben mérgező, illékony szerves oldószerek használatát.



## Ru(II)-foszfaurotopin komplexek előállítása bolygóműves golyósmalomban



## N-benzilezett PTA félszendvics Ru(II)-komplexének előállítása különböző reakcióutakon



## A benzonitril hidratálása Ru(II)-katalizátorokkal

Reaction scheme: Benzene nitrile + H<sub>2</sub>O → Benzamide (catalyzed by 5 mol% Ru-katalizátor at 100 °C).

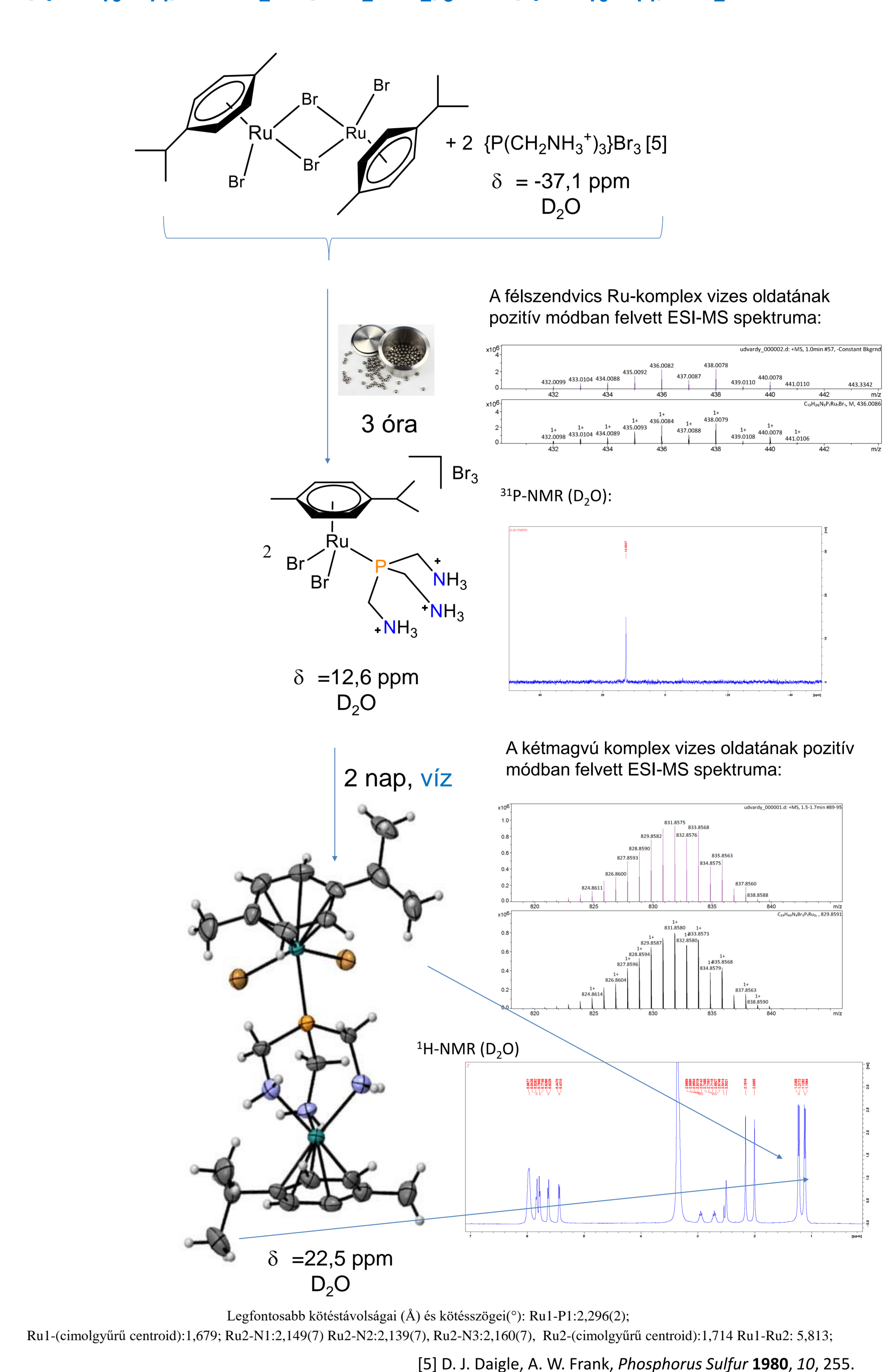
| Ru-katalizátor   | Konverzió (%) |     |     |     |
|--|---------------|-----|-----|-----|
|  | 1 h           | 2 h | 3 h | 4 h |
| [RuCl <sub>2</sub> (dmsO) <sub>2</sub> (DAPTA) <sub>2</sub> ]  | 0             | 0   | 81  | 98  |
| [RuCl <sub>2</sub> (dmsO) <sub>2</sub> (DAPTA) <sub>2</sub> ] + DAPTA  | 57            | 86  | 95  | 97  |
| [RuCl <sub>2</sub> (dmsO) <sub>4</sub> ] + 3 DAPTA   | 94            | 98  | 99  | 99  |
| {[RuCl <sub>2</sub> (C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> )] <sub>2</sub> } + 6 DAPTA   | 60            | 94  | 97  | 99  |
| RuCl <sub>3</sub> + 6 DAPTA  | 42            | 74  | 94  | 96  |
| [(η <sup>6</sup> -C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> )RuBr <sub>2</sub> P(CH <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]Br <sub>3</sub>                     | 29            | 49  | 62  | 90  |
| [(η <sup>6</sup> -C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> )RuBr <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> + 3 {P(CH <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> }Br <sub>3</sub> | 1,5           | 2   | 6   | 28  |
| {[RuCl <sub>2</sub> (C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> )] <sub>2</sub> } + 6 (pta-Bn)Cl [7]  | 99            |     |     |     |

Reakcióköriülmények: n<sub>benzonitril</sub> = 1 mmol, 5 mol% [Ru], V<sub>viz</sub> = 3 ml, T = 100 °C, \*GC analízis  
[6] E. Bolyóg-Nagy, A. Udvardy, F. Joó, Á. Kathó, *Tetrahedron Lett.*, **2014**, 55, 3615.

## Összefoglalás

- Bolygóműves golyósmalomban előállítottunk több ismert és az új [RuCl<sub>2</sub>(dmsO)<sub>2</sub>(DAPTA)<sub>2</sub>] vegyületet a DAPTA (3,7-diacetil-1,3,7-triaza-5-foszfabiciklo[3.3.1]nonán) és a [RuCl<sub>2</sub>(dmsO)<sub>4</sub>] reakciójában.
- Metanol/víz elegyben és golyósmalomban is előállítottuk a [(η<sup>6</sup>-C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>)RuBr<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]Br<sub>3</sub> vegyületet. A komplexet jellemeztük <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, és <sup>31</sup>P-NMR és ESI-MS spektroszkópiákkal.
- Az előző komplex vizes oldatából vörös kristályok formájában a kétmagvú [(η<sup>6</sup>-C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>)RuBr<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]Ru(η<sup>6</sup>-C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>)Br<sub>2</sub> vált ki, melynek meghatároztuk a molekulaszervezetét egykristály röntgendiffrakcióval.
- [RuCl<sub>2</sub>(dmsO)<sub>2</sub>(DAPTA)<sub>2</sub>] és [(η<sup>6</sup>-C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>)RuBr<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]Br<sub>3</sub> vegyülettel katalizáltuk a benzonitril szelektív vízaddícióját, és azt tapasztaltuk, hogy mindkét komplex aktivitása elmarad az „in situ” előállított {[RuCl<sub>2</sub>(C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>)]<sub>2</sub>} + 6 (pta-Bn)Cl katalizátor-rendszerétől.

## A [(η<sup>6</sup>-C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>)RuBr<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]Br<sub>3</sub> és a [(η<sup>6</sup>-C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>)RuBr<sub>2</sub>{P(CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}Ru(η<sup>6</sup>-C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>)]Br<sub>2</sub> előállítása



## Kísérleti módszerek

Az előállítások során nem alkalmaztunk inert atmoszférát. Az <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- és <sup>31</sup>P-NMR mérésekhez Bruker DRX360 típusú készüléket használtunk. A szilárd fázisú reakciókat RETSCH PM100 típusú bolygóműves golyósmalomban hajtottuk végre. A szilárd fázisú molekulaszervezetek meghatározásához Bruker Nonius, Bruker Venture D8 diffraktométereket és az OLEX<sup>2</sup> rendszerbe beépített SHELX programok segítségével határoztuk meg. A vegyületek molekulaszervezetét a PLATON rendszerrel értékeltük. A képi megjelenítéshez a Mercury programot alkalmaztuk.



PM 100

## Köszönetnyilvánítás

A kutatás a GINOP-2.3.2-15-2016-00008 és GINOP-2.3.3-15-2016-00004 számú projektek keretében, az Európai Unió támogatásával, az Európai Regionális Fejlesztési Alap társfinanszírozásával, és a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs alap (NKFI-FK128333), valamint az Innovációs és Technológiai Minisztérium ED\_18-1-2019-0028, Járműipari fejlesztési programjának támogatásával valósult meg.

