

VESZPRÉMI EGYETEM

**ÚJ TÍPUSÚ FOSZFORTARTALMÚ LIGANDUMOK ÉS
ALKALMAZÁSUK ÁTMENETIFÉM-KATALIZÁLT
HOMOGENKATALITIKUS REAKCIÓKBAN**

DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS

Készítette:

Csók Zsolt

okleveles vegyészmérnök

Témavezető:

Dr. Kollár László

egyetemi tanár

Doktori program: Szerves Kémia

Alprogram: SzK1

Alprogramvezető:

Dr. Bakos József

egyetemi tanár

Szerves Kémia Tanszék

Veszprém

2000

**Új típusú foszfortartalmú ligandumok és alkalmazásuk átmenetifém-
katalizált homogénkatalitikus reakciókban**

Értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében

Készült a Veszprémi Egyetem Szerves Kémia programja Homogénkatalitikus
szerves kémiai szintézisek (SzK1 jelű) alprogramjához tartozóan.

Írta:

Csók Zsolt

Témavezető: Dr. Kollár László

Elfogadásra javaslom (igen/nem)
(dátum, aláírás)

A jelölt a doktori szigorlaton %-ot ért el.

Veszprém,
a Szigorlati Bizottság elnöke

Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslom (igen/nem)

Első bíráló (Dr.) igen/nem
.....
(dátum, aláírás)

Második bíráló (Dr.) igen/nem
.....
(dátum, aláírás)

Harmadik bíráló (Dr.) igen/nem
.....
(dátum, aláírás)

A jelölt az értekezés nyilvános vitáján %-ot ért el.

A fentiek alapján a PhD oklevél minősítése

Veszprém,
.....
a Bírálóbizottság elnöke

Tartalomjegyzék

ELŐSZÓ	7
A DOLGOZATBAN HASZNÁLT RÖVIDÍTÉSEK	
JEGYZÉKE	8
BEVEZETÉS	9
1. IRODALMI ÖSSZEFOGLALÓ	11
1.1. KARBONILEZÉSI REAKCIÓK	11
1.1.1. Hidroformilezés	11
1.1.1.1. Platina-katalizált hidroformilezés	12
1.1.1.2. Ródium-katalizált hidroformilezés	14
1.1.2. Hidroalkoxikarbonilezés	17
1.2. ALSÓ PEREMEN FUNKCIONALIZÁLT KALIX[N]ARÉNEK ...	20
1.2.1. A kalix[n]arének konformációi	20
1.2.1.1. A kalix[n]arének konformációi szilárd halmazállapotban.....	20
1.2.1.2. A kalix[n]arének konformációi oldatban.....	22
1.2.1.3. A konformáció meghatározásának analitikai eszközei	26
1.2.2. A kalixarének konformációs „befagyasztása”	28
1.2.2.1. Kalixarén észterek és éterek szintézise	28
1.2.2.2. A konformáció rögzítése hídképzés segítségével	34
1.2.3. Foszfortartalmú kalixarének és átmenetifém komplexeik	36
1.3. A FOSZFOLOK	43
1.3.1. A foszfolok koordinációs kémiája	44
1.3.2. Csökkentett sp^3 karakterű foszforatomot tartalmazó foszfolok	47
2. CÉLKITŰZÉS	50
3. KÍSÉRLETI RÉSZ	51
3.1. KALIXARÉN-VÁZAS LIGANDUMOK ÉS KOMPLEXEIK	
ELŐÁLLÍTÁSA	51
3.1.1. Kalixarén-vázás észterek előállítása	51
3.1.2. Kalix[4]arén-vázás foszfortartalmú ligandumok előállítása	64

3.1.3. A kalix[4]arén-vázas ligandumok koordinációs kémiája.....	65
3.1.3.1. A kalix[4]arén-vázas tetrafoszfinit ligandum Pt, Pd és Rh komplexei.....	65
3.1.3.2. A kalix[4]arén-vázas tetrafoszfin ligandum Pt, Pd és Rh komplexei.....	67
3.2. CSÖKKENTETT sp^3 KARAKTERŰ FOSZFOLOK PLATINA ÉS RÓDIUM KOMPLEXEINEK VIZSGÁLATA	69
3.2.1. A csökkentett sp^3 karakterű foszfol ligandumok $PtCl_2(PhCN)_2$ prekurzorral való reakciója	69
3.2.2. A platina-foszfol komplexek NMR karakterizálása.....	72
3.2.2.1. A <i>cisz</i> - $PtCl_2(L)(PhCN)$ típusú komplexek jellemzése.....	72
3.2.2.2. A <i>transz</i> - $PtCl_2(L)_2$ típusú komplexek jellemzése	73
3.2.2.3. A platina-difoszfol komplex jellemzése	74
3.2.2.4. A platina-foszfol komplexek 1H NMR jellemzése	76
3.2.3. A ródium-foszfol komplexek NMR karakterizálása.....	80
3.3. HOMOGENKATALITIKUS KARBONILEZÉSI REAKCIÓK	82
3.3.1. A kalixarén-vázas foszfortartalmú ligandumok komplexei által katalizált homogénkatalitikus karbonilezési reakciók	82
3.3.1.1. Platina-katalizált hidroformilezési reakciók	82
3.3.1.2. Ródium-katalizált hidroformilezési reakciók	84
3.3.1.3. Palládium-katalizált hidroalkoxikarbonilezési reakciók.....	86
3.3.2. A csökkentett sp^3 karakterű foszfolok komplexei által katalizált homogénkatalitikus hidroformilezési reakciók	88
4. METODIKAI RÉSZ	90
4.1. A KÍSÉRLETI MUNKA SORÁN FELHASZNÁLT ANYAGOK ELŐÁLLÍTÁSA, MINŐSÉGE	90
4.2. A SZINTETIZÁLT VEGYÜLETEK, LIGANDUMOK ÉS KOMPLEXEK ELŐÁLLÍTÁSA, KARAKTERIZÁLÁSA	92
4.3. A KATALITIKUS KÍSÉRLETEK KIVITELEZÉSE.....	103
4.3.1. Hidroformilezési kísérletek.....	103
4.3.2. Hidroalkoxikarbonilezési kísérletek	104
4.4. MŰSZERES ANALITIKAI VIZSGÁLATOK	105

5. ÖSSZEFOGLALÁS	106
IRODALOMJEGYZÉK.....	108

Ábrák jegyzéke

Irodalmi összefoglaló

1. ábra. Királis foszfortartalmú ligandumok I.....	16
2. ábra. Királis foszfortartalmú ligandumok II.	19
3. ábra. A kalix[4]arének konformációi.....	20
4. ábra. A <i>p-terc</i> -Bu-kalix[4]arén, a <i>p-terc</i> -Bu-kalix[6]arén és a <i>p-terc</i> -Bu-kalix[8]arén röntgenkristallográfiás felvétele	21
5. ábra. Az aromás gyűrűk orientációjának meghatározása ¹³ C NMR segítségével	28
6. ábra. Kalix[4]arén észterek és éterek I.....	29
7. ábra. Kalix[4]arén észterek és éterek II.	30
8. ábra. A 15 kalix[4]arén származék	32
9. ábra. A kalix[6]arének két lehetséges konformációs mozgása	33
10. ábra. Intramolekuláris hidképzés a kalix[4]arének alsó peremén.....	35
11. ábra. Oxigén-fém hidak a kalixarének alsó peremén.....	35
12. ábra. Kalixarén-alapú foszfortartalmú ligandumok	38
13. ábra. Kalix[4]arén difoszfinít és difoszfin ligandumok	39
14. ábra. Kalix[4]arén bisz-(difenil-foszfinít) ligandumok	40
15. ábra. Kalix[4]arén foszfinok.....	41
16. ábra. P ^{III} donortomok a kalixarének felső peremén.....	42
17. ábra. A foszfolgyűrű atomjainak számozása	43
18. ábra. A foszforatom planaritásának jellemzésére bevezetett α szög	44
19. ábra. Foszfano- <i>bornén</i> és foszfano- <i>bornadién</i> származékok	46
20. ábra. Csökkentett sp ³ karakterű foszforatomot tartalmazó foszfolok	47

Kísérleti és metodikai rész

1. ábra. A kalixarén szulfonátok szintézise	51
2. ábra. A dimezilát származék (6) ¹ H NMR spektrumai d ₈ -toluolban 20 °C, 60 °C és 100 °C hőmérsékleteken	53

3. ábra. A dimezilát származék (6) ^1H NMR spektruma CDCl_3 -ban 20°C -on.....	54
4. ábra. A monotriflát (12) ^1H NMR spektruma CDCl_3 -ban 20°C -on.....	55
5. ábra. Az oktamezilát (8) ^1H NMR spektruma CDCl_3 -ban 20°C -on	56
6. ábra. A tritozilát (11) ^1H NMR spektruma CDCl_3 -ban 20°C -on	58
7. ábra. A tritriplát (9) ^1H NMR spektruma CDCl_3 -ban 20°C -on	59
8. ábra. A megfigyelt NOE kölcsönhatások a triészterek részleges kúp konformerjénél	59
9. ábra. A tritozilát (11) ^1H - ^1H COSY spektruma CDCl_3 -ban, 20°C -on.....	60
10. ábra. A tritriplát (9) esetében megfigyelt NOE hatások	61
11. ábra. A tetraszubsztituált kalix[4]arén származékok szintézise	62
12. ábra. A tetrafoszfinit (16) és a tetrafoszfin (17) ligandumok szintézise	64
13. ábra. A $(\text{PtCl}_2)_2$ (16) ^{31}P NMR spektruma CDCl_3 -ban 20°C -on	65
14. ábra. A <i>cisz</i> -(MCl_2) ₂ (16) szemantikus ábrázolása ($\text{M}=\text{Pt}, \text{Pd}$)	66
15. ábra. A 18 foszfolszármazék reakciója $\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2$ -vel.....	69
16. ábra. A 19 , 20 , ill. 21 foszfolszármazékok reakciója $\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2$ -vel	70
17. ábra. A 19 és a $\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2$ reakciója (^{31}P NMR, CDCl_3 , 20°C)	70
18. ábra. A 19 és 20 foszfolok oxidjainak ciklodimerjei	71
19. ábra. A <i>cisz</i> - PtCl_2 (21)(PhCN) komplex szelektív képződése (^{31}P NMR, CDCl_3 , 20°C)	73
20. ábra. A 22 difoszfin szerkezeti képlete.....	75
21. ábra. A PtCl_2 (22) komplex CDCl_3 -ban, 20°C -on felvett ^{31}P NMR spektruma	75
22. ábra. A 21 ligandum platina komplexben.....	77
23. ábra. A $[\text{Rh}(\text{NBD})(\text{18})_2]^+$ komplex CDCl_3 -ban, 20°C -on felvett ^{31}P NMR spektruma	81
24. ábra. A sztirol hidroformilezése	82
25. ábra. A sztirol hidroalkoxikarbonilezése	86
26. ábra. Inert bemérés az autoklávba.....	104

Táblázatok jegyzéke

Irodalmi összefoglaló

1. táblázat. Kalix[4]arének koaleszcenszia hőmérsékletei (100 MHz)
és aktiválási energiái 25
2. táblázat. A *p-terc*-Bu-kalixarének OH csoportjának vegyértékrezgési
frekvenciái (IR, KBr pasztillában), kémiai eltolódásai (^1H NMR,
 CDCl_3 -ban)
és aktiválási energiái 26
3. táblázat. A kalix[4]arének metilén protonjainak ^1H NMR jelcsoportja a
különböző konformerekben 27

Kísérleti és metodikai rész

1. táblázat. A *cisz*- $\text{PtCl}_2(\text{L})(\text{PhCN})$ / *transz*- $\text{PtCl}_2(\text{L})_2$ (**a/b**) komplexek
képződésének aránya a $\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2 + 2 \text{L}$ (ahol L egyfogú foszfol
ligandum) reakcióban..... 72
2. táblázat. A **18**, **19**, **20**, ill. **21** foszfol ligandumokat tartalmazó
platina komplexek ^{31}P NMR adatai 76
3. táblázat. A **21** foszfolszármazék, ill. platina komplexeinek
(**21a**, **21b**) ^1H NMR adatai..... 78
4. táblázat. Platina-katalizált hidroformilezési reakciók..... 83
5. táblázat. Ródium-katalizált hidroformilezési reakciók..... 85
6. táblázat. Palládium-katalizált hidroalkoxikarbonilezési reakciók 87
7. táblázat. Sztírol hidroformilezése foszfoltartalmú platina
és ródium katalizátorok jelenlétében 89

Kivonat

Új típusú foszfortartalmú ligandumok és alkalmazásuk átmenetifém-katalizált homogénkatalitikus reakciókban

Doktori munkám alapvető célja új típusú foszfortartalmú ligandumok szintetizálása volt. Vizsgáltam ezen ligandumok koordinációs kémiáját, és a komplexeket homogénkatalitikus karbonilezési reakciókban teszteltem.

Első lépésként a kalixaréneket szulfonátokká (mezilátokká, triflátokká, ill. tozilátokká) alakítottam, melyek „jó kilépő” funkciós csoportjaiknak köszönhetően a foszfinok szintézisében fontos intermedierek. A *p-terc*-Bu-kalix[4]arénből az 1,3-diésztereket szelektíven állítottam elő, és a váz módosításával a tri-, ill. a tetraésztereket is jó hozammal szintetizáltam. A ditriflát szelektív hidrolízisével monoésztert állítottam elő. A *p-terc*-Bu-kalix[6]arén, ill. a *p-terc*-Bu-kalix[8]arén esetében egy kivételtől (oktamezilát) eltekintve a vázak nagyfokú flexibilitása miatt nem tudtam szelektív reakciót végrehajtani. NMR spektroszkópia segítségével megállapítottam az izolált származékok konformációját, és az 1,3-diészterek „pinched cone” konformerjének nagyfokú termodinamikai stabilitását (100 °C-ig).

Munkám további részében a teljes mértékben szubsztituált *p-terc*-Bu-kalix[4]arén származékokból egy tetrafoszfinit és egy tetrafoszfin ligandumot állítottam elő. Ezen ligandumok koordinációs kémiáját vizsgáltam platina, palládium és ródium átmenetifémekkel. A tetrafoszfinit kétmagvú Pt és Pd komplexeit izoláltam és karakterizáltam.

Ezután csökkentett sp^3 karakterű foszforatomot tartalmazó foszfoloknak $PtCl_2(PhCN)_2$, ill. $[Rh(NBD)Cl]_2$ prekursorokkal való reakcióját vizsgáltam. A vizsgált foszfolok bázicitása (aromás jellege) és reakcióképessége között szoros összefüggést tapasztaltam. Az elsődlegesen keletkező termék valamennyi esetben a *cis*- $PtCl_2(foszfol)(PhCN)$ típusú komplex volt, a belépő második foszfol ligandum az elsőhöz képest szelektíven *transz* helyzetben koordinálódott, *transz*- $PtCl_2(foszfol)_2$ típusú komplexeket eredményezve.

A kalixarén-, ill. foszfol-bázisú ligandumok platina és ródium komplexeit sztirol hidroformilezési reakciójában teszteltem. Bár ezen rendszerek aktivitása alacsony volt, a kalixarén-alapú ródiumtartalmú komplexek esetében az aldehid képződésére vonatkozó szelektivitás értékek a legjobb ródium katalizátorokéhoz mérhetőek. A regioszelektivitás értékek erős hőmérsékletfüggést mutattak.

A kalixarén-alapú palládium komplexek hatékonyságát sztirol hidroalkoxikarbonilezési reakciójában vizsgáltam. A reagensként alkalmazott alkohol a foszfinit ligandum foszfor-oxigén kötésének alkoholízisét eredményezi, amely alacsony konverzió értékekben nyilvánul meg.

Abstract

Novel phosphorus containing ligands and their application in transition metal-catalyzed homogeneous catalytic reactions

The synthesis and full characterization of new calix[n]arene sulfonate esters (mesylates, triflates and tosylates) were carried out. Due to their facile leaving groups these derivatives serve as important precursors in further functionalization of the parent molecule.

The *p-tert*-Bu-calix[4]arene 1,3-diester were isolated as stable conformers at ambient temperature. Additionally, calix[4]arene triesters and fully substituted tetraesters were synthesised in high yields by the modifications of the calixarene skeleton. The *p-tert*-Bu-calix[6]arene and the *p-tert*-Bu-calix[8]arene esters proved to be conformationally labile in the temperature interval of 25-100 °C. The conformation of each isolated compound has been established by NMR spectroscopy. The “pinched cone” conformer of the 1,3-diester was shown unexpectedly high conformational stability up to 100 °C by dynamic NMR measurements.

The calix[4]arene-derived tetraphosphinite and tetraphosphine ligands were obtained from the fully substituted *p-tert*-Bu-calix[4]arene derivatives. The reaction of these ligands with platinum, palladium and rhodium was studied by ³¹P NMR spectroscopy. The dinuclear platinum and palladium complexes of the tetraphosphinite ligand were isolated and characterised.

The reaction of the sterically crowded phospholes with PtCl₂(PhCN)₂ and [Rh(NBD)Cl]₂ was investigated by NMR. Significant relationship between their basicity (aromaticity) and reactivity has been observed. The *cis*-PtCl₂(phosphole)(PhCN) type complexes proved to be the primarily formed products in each case, the entering second phosphole ligand was coordinated *trans* to the first phosphole ligand resulting in *trans*-PtCl₂(phosphole)₂ type complexes.

The platinum and rhodium complexes of the calixarene- and phosphole-based ligands were tested as catalysts in hydroformylation of styrene. Although these systems show much lower catalytic activity, high chemoselectivity was obtained in the presence of rhodium-containing catalysts with the calixarene-based ligands. The regioselectivity towards branched aldehyde shows a strong temperature dependence.

The catalytic efficiency of the palladium complexes of the calixarene-based ligands was investigated in hydroalkoxycarbonylation of styrene. Extremely low conversion was obtained with the tetraphosphinite due to the cleavage of the phosphorus-oxygen bond of the ligand by the alcohol.

Zusammenfassung

Neue Phosphan Liganden und ihre Verwendung in Übergangsmetall-katalisierten homogenkatalytischen Reaktionen

Die Synthese und Charakterisierung der neuen Calixaren-Sulfonat Estern (Mesylate, Triflate und Tosylate) wurden ausgeführt. Wegen ihren guten Austrittsgruppen dienen diese Derivaten als wichtige Intermedien in Funkzionalisierung der Parent-Verbindungen.

Die *p-tert*-Butyl-Calix[4]aren 1,3-Diestern wurden als stabilen Konformeren isoliert unter normalen Bedingungen. Weiterhin, Calix[4]aren Triestern und Tetraestern wurden mit der Modifizierung der Calixaren-Gerüst mit höhen Ausbeuten synthetisiert. In dem Temperatur-Bereich von 25 °C bis 100 °C ergeben die *p-tert*-Butyl-Calix[6]aren und *p-tert*-Butyl-Calix[8]aren Ester Derivaten flexibleren Konformeren. Die Konformationen allen isolierten Verbindungen wurden mit NMR geprüft. Laut dynamischen NMR Untersuchungen bis 100 °C weisen die ‚pinched cone‘ Konformeren der 1,3-Diester Derivaten eine sehr starre Konformation auf.

Die Tetraphosphiniten und Tetraphosphanen wurden ausgehend von Calixaren Derivaten erhalten, denen Reaktionen mit Platin-, Palladium- und Rhodium-Vorläufern durch NMR untersucht wurden. Die dinuklearen Platin- und Palladium-Komplexe des Tetraphosphinit Ligands wurden synthetisiert und charakterisiert.

Die Reaktionen der sterisch gehinderten Phosphole-Derivaten mit $\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2$ und $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2$ Vorläufern sind mit NMR untersucht. Eine Korrelation zwischen ihren Basizität (Aromatizität) und Reaktivität wurde gefunden. In allen Fällen sind die *cis*- $\text{PtCl}_2(\text{Phosphole})(\text{PhCN})$ Komplexe die Primärprodukten. Die Koordination der zweiten Ligand findet selektiv zu Phosphole Ligand statt und bildet *trans*- $\text{PtCl}_2(\text{Phosphole})_2$ Komplexe.

Als Katalysator-Vorstufen wurden die oben genannten Platin- und Rhodium-Komplexe mit Calixaren- und Phosphole-Liganden in Hydroformylierungen von Styrol untersucht. Obwohl die Reaktionsgeschwindigkeiten gering waren, wurde es mit Calixaren-Liganden eine ausgezeichnete Chemoselektivität gefunden. Die Regioselektivität (Verhältnis von verzweigten/linearen Aldehyde) zeigt ein starkes Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur auf.

Die katalytische Aktivität der Palladium Komplexen von Calixaren-Liganden wurde in Hydroalkoxycarbonylierung von Styrol als Modellsubstrat untersucht. Mit Tetraphosphinite Ligand wurden kleinere Umsätze gefunden, weil unter katalytischen Bedingungen die Phosphor-Sauerstoff Bindung mit Alkohol gespalten wurde.

Előszó

Dolgozatomban a fejezetek számozásánál az általánosan elfogadott hierarchikus, arab számokkal történő módszert alkalmaztam. A könnyebb áttekinthetőség kedvéért az irodalmi összefoglaló után újrakezdtam a vegyületek, az ábrák és a táblázatok számozását.

Ezúton mondok köszönetet a Veszprémi Egyetem Szerves Kémia Tanszék és az MTA Petrolkémiai Kutatócsoport munkatársainak, akik munkám során segítséget nyújtottak.

Elsősorban témavezetőmnek, Dr. Kollár László egyetemi tanárnak tartozom köszönettel munkámat végigkísérő áldozatkész segítségéért.

Köszönetet szeretnék mondani továbbá dr. Czira Gábornak a FAB-MS spektroszkópia, és Dr. Szalontai Gábornak az NMR spektroszkópia területén nyújtott segítőkész együttműködésükért.

A dolgozatban használt rövidítések jegyzéke

ACAC = acetyl-acetonát

BDPP = 2,4-bis(difenilfoszfino)-pentán

BIDMPP = 3,3'-4,4'-tetrametil-1,1'-difenil-2,2'-bifoszfól

BINAP = 2,2'-bis(difenilfoszfino)-1,1'-binaftil

BINAPHOS = [2-(difenilfoszfino)-1,1'-binaft-2'-il] [1,1'-binaft-2,2'-diil]-foszfit

BIPHEMPHOS = [5,5'-dikloro-2-(difenilfoszfino)-4,4',6,6'-tetrametilbifenil-2'-il] [1,1'-binaft-2,2'-diil]-foszfit

BIPNOR = 2,2'-bis-1-foszfánorbornadién

BPPFA = N,N-dimetil-1-(1',2-bis(difenilfoszfino)-ferrocenil)-etilamin

BPPM = N-(*terc*-butoxikarbonil)-4-(difenilfoszfino)-2-[(difenilfoszfino)metil]-pirrolidin

CHDBP = 1,2-bis(5H-dibenzofoszfól-5-il-metil)-ciklohexán

CHIRAPHOS = 2,3-bis(difenilfoszfino)-bután

COD = 1,5-ciklooktadién

DDPPI = 1,4:3,6-dianhidro-2,5-didezoxi-2,5-bis(difenilfoszfino)-L-itol

DIOP = 2,2-dimetil-4,5-bis(difenilfoszfinometil)-1,3-dioxolán

DIOP-DBP = 2,2-dimetil-4,5-bis(5H-dibenzofoszfól-5-il-metil)-1,3-dioxolán

DMF = N,N-dimetil-formamid

DMPP = 3,4-dimetil-1-fenilfoszfól

DPPP = 1,3-bis(difenilfoszfino)-propán

DPPB = 1,4-bis(difenilfoszfino)-bután

NBD = 2,5-norbornadién

THF = tetrahydrofuran

Bevezetés

A homogén katalízis fő célkitűzése nagymértékben szelektív katalitikus reakciók végrehajtása. A homogénkatalitikus karbonilezési reakciók szelektivitás értékeit (kemo-, regio-, ill. enantioszelektivitás) adott reakciókörülmények között a katalizátorként alkalmazott átmenetifém komplexben a központi atomhoz kapcsolódó ligandumok sztérikus és elektronikus tulajdonságai határozzák meg. A szelektivitás értékek további javítása érdekében új, különleges tulajdonságokkal rendelkező katalizátorokat kerestem.

Az olefinek hidroformilezése régóta ismert, ipari jelentőségű homogénkatalitikus eljárás, melynek során az átmenetifém katalizátor által aktivált telítetlen vegyület szénmonoxid és hidrogén jelenlétében aldehiddé alakul. Az olefinek átmenetifém katalizált hidroalkoxikarbonilezése során a telítetlen vegyület szénmonoxid és alkohol jelenlétében észterré alakul át.

A makrociklusos gyűrűvel rendelkező kalixarének vonzó tulajdonsága, hogy elég nagy "molekuláris kosárral" rendelkeznek ahhoz, hogy molekulákat vagy ionokat valamilyen kölcsönhatás révén megkössenek. Mivel a kalixarének konformációs szempontból mobilisak, a komplexképzés feltétele egy "permanens kosár" kialakítása, vagyis a molekula rögzítése valamilyen konformációban. A foszfortartalmú ligandumok átmenetifém komplexeiben a gyengén kötött foszfor donoratom azzal, hogy átmenetileg kötődik a fém központi atomhoz, kulcsszerepet játszik a katalitikus ciklusban. A foszfor donoratomokat tartalmazó "permanens" kalixarének jelentősége abban rejlik, hogy a „host-guest” kémiát kombinálja az átmenetifém katalízissel. A szubsztrátum „host” molekula általi megkötése, és megfelelő orientációja a „molekuláris kosárban” vagy annak közelében lévő fém központi atomhoz a szubsztrátum regio- és/vagy sztereoszelektív átalakulását eredményezheti.

Az öttagú foszfortartalmú heterociklusok jellegzetes képviselői a foszfolok. Ezekről a ligandumokról azt várjuk, hogy komplexeikben az átmenetifém központi atomnak különleges tulajdonságokat kölcsönöznek, ami

megkülönbözteti őket a tercier foszfinok komplexeitől. Bár a platina-monofoszfol katalizátorok, különösen pedig a ciklodimer difoszfint tartalmazó *in situ* rendszer katalitikus aktivitása nagyon alacsony, a foszfolok tesztelése elvi jelentőségű, mert a szterikusan gátolt monofoszfolok, ill. a 7-foszfano-*bornén* típusú ligandumok alkalmazására a homogénkatalitikus reakciókban még nincs példa.

1. Irodalmi összefoglaló

1.1. Karbonilezési reakciók

A karbonilezés olyan reakciók gyűjtőfogalma, amelyek során szénmonoxid és egy mobilis hidrogénatommal rendelkező nukleofil inzerciója megy végbe telítetlen szubsztrátumokon vagy szén-heteroatom kötéseken [1]. Alkének és alkinek CO és H₂ jelenlétében történő reakciói hidroformilezés, CO és víz esetében hidrokaboxilezés, míg CO és alkohol esetében hidroalkoxikarbonilezés, karbalkoxilezés vagy hidroészterezés néven ismeretesek. A mai napig nagyszámú ligandumot szintetizáltak különböző sztérikus és elektronikus jellemzőkkel, és átmenetifém komplexeik katalitikus tulajdonságait tesztelték ezekben a homogénkatalitikus reakciókban [2]. A továbbiakban a hidroformilezés és a hidroalkoxikarbonilezés legjelentősebb eredményeit tekintem át a teljesség igénye nélkül.

1.1.1. Hidroformilezés

Az olefinek átmenetifém katalizált hidroformilezése során a telítetlen vegyület szénmonoxid és hidrogén jelenlétében aldehiddé alakul. Ez a reakció régóta ismert, ipari jelentőségű homogénkatalitikus eljárás, termékeit főleg a műanyagiparban használják. A C₈ aldehidek és a n-heptanal ugyanis a műanyaglágyítók (pl. diizooktil-ftalát) előállításához szükséges oktil-alkoholok kiindulási anyagai. Az aszimmetrikus hidroformilezés lehetőséget biztosít optikailag aktív aldehidek előállítására, melyek igen fontos szerepet játszanak a gyógyszeriparban és az agrárkémia területén [3, 4]. Rövid reakcióidő alatt a fellépő racemizáció nagymértékben csökkentheti az optikai hozamot [5]. A hidroformilezési reakciók végrehajtásakor azonban nemcsak maximális enantioszelektivitásra (maximális aszimmetrikus indukcióra) kell törekedni, hanem a lehető legnagyobb kemoszelektivitásra (hidroformilezés vs. hidrogénezés) és regioszelektivitásra (elágazó vs. egyenes láncú aldehid) is. A továbbiakban a regioszelektivitás értékeket mindig az elágazó láncú aldehidre

vonatkoztatva adom meg. A problémát az jelenti, hogy a nagy aktivitású katalizátorok általában nem mutatnak megfelelő regio- és sztereoselektivitást.

A leggyakrabban használt szubsztrátum a sztirol, ugyanis az aromás aldehidekből oxidációval keletkező aril-propionsavak osztályába igen fontos nem szteroidális gyulladáscsökkentők (Ibuprofen, Naproxen) tartoznak.

Katalizátorként elsőként kobalt-, ill. ródiumentartalmú komplexeket alkalmaztak [6, 7]. A sztirol hidroformilezésére használt kobalt–királis Schiff bázis rendszer esetében a hidrogénezés volt a fő reakció (több, mint 52 %-ban), a legjobb regioszelektivitás érték 59 % volt, és nagyon kis optikai hozamokat kaptak (< 3 %). A ródium–királis monofoszfín rendszerekkel valamivel jobb kemo- és regioszelektivitás értékek születtek, de az enantioszelektivitás alacsony maradt. Ezután a kutatók érdeklődése az aszimmetrikus hidrogénezésben már sikeresen alkalmazott királis difoszfínok felé fordult. A hidroformilezési reakciókban a fent említett fémeken kívül ruténiumot, irídiumot és palládiumot is teszteltek, de ezek a kísérletek nem hoztak megfelelő eredményeket [8].

1.1.1.1. Platina-katalizált hidroformilezés

A hatvanas évektől ismert, hogy a platina(II)-komplexek képesek molekuláris hidrogén aktiválására [9], szabad olefin koordinálására [10-12], és szénmonoxiddal karbonil, ill. acil-komplexek képzésére [12-15]. Önmagában, promotor alkalmazása nélkül azonban a Pt(II)-komplexek katalitikus aktivitása igen kicsi [16].

A hetvenes évek közepétől kokatalizátorként számos másodfajú fém-halogenidet teszteltek, és megállapították, hogy az ón(II)-klorid a leghatékonyabb [17]. A $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2 + \text{SnCl}_2$ rendszer jelenlétében elért konverzió meghaladta az egyéb adalékokkal kapott értékeket. Meg kell jegyezni, hogy ezek a katalizátorok ugyan nem érték el a ródiumot tartalmazó komplexek aktivitását, de optikailag aktív foszfínokat alkalmazva nagyon jó enantioszelektivitás értékeket mutattak.

A katalizátor hatékonysága viszont nagymértékben függ a szubsztrátum szerkezetétől. Az egyenes láncú terminális olefinek hidroformilezhetőek a legkönnyebben, az elágazó α -olefinekkel nehezebben megy a reakció, az

internális, vagy ciklikus olefinek pedig érélyesebb reakciókörülményeket igényelnek.

Pino és munkatársai olefinek aszimmetrikus hidroformilezésére katalizátor prekuzorként $\text{PtCl}_2[(-)\text{-DIOP}]$ komplexet (DIOP: **1**, 1. ábra) alkalmaztak $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ jelenlétében [18-21]. Mind a katalitikus aktivitás, mind az optikai hozam növekedett, amikor az *in situ* rendszer helyett a kipreparált $\text{PtCl}(\text{SnCl}_3)[(-)\text{-DIOP}]$ komplexet használták [22]. Sztírol esetében maximálisan 26 %-os optikai hozamot tudtak elérni [23]. A DIOP módosításával (DIOP-DBP: **2**, 1. ábra [23], DIOP-BNP [24]) a regio- és az enantioszelektivitások értékeiben, ill. a katalitikus aktivitásban is jelentős növekedést tapasztaltak.

A C_2 szimmetriával rendelkező királis difoszfínok közül a BDPP (**3**, 1. ábra) kapta a legtöbb figyelmet. Sztírol hidroformilezési reakciójában 96 %-os kemoszelektivitás, 40 %-os regioszelektivitás és 72 %-os optikai hozam született [25]. A $\text{PtCl}_2[(S)\text{-BINAP}]\text{-SnCl}_2$ (BINAP: **6**, 1. ábra) rendszer alkalmazásával szintén jó eredményeket értek el a fenti reakcióban [26].

Az aszimmetrikus hidroformilezésben használt, C_2 szimmetriával nem rendelkező királis foszfínok legjelentősebb képviselője a BPPM (**5**, 1. ábra). Egy sor prokirális olefint hidroformileztek $\text{PtCl}_2[(S,S)\text{-BPPM}]\text{-SnCl}_2$ rendszer segítségével, és a 37 %-os regioszelektivitás mellett kapott kemo-, ill. enantioszelektivitás értékek magasak (60-80 %) voltak [27]. A hidroformilezési reakció körülményei között a termék gyakran racemizálódik, ami csökkenti az optikai hozamot. Ha a reakciót trietil-ortoformát jelenlétében hajtják végre, akkor a képződő aldehid a megfelelő acetállá alakul, amely nem képes a keto-enol tautomereken keresztül lejátszódó racemizálódásra, de sajnos ezzel együtt a katalitikus aktivitás is nagymértékben lecsökken.

Ancillotti és munkatársai a $\text{PtCl}_2(\text{COD})/\text{SnCl}_2/\text{L}_2$ katalitikus rendszerben több, mint 40 különböző méretű és bázicitású ligandumot teszteltek [28, 29]. Triaril-foszfítok (pl. $\text{P}(\text{OPh})_3$) alkalmazásával ígéretes eredmények születtek, a ligandum azonban katalitikus körülmények között könnyen hidrolizál. Piridin vagy iminium-klorid hozzáadásával aktív, stabil rendszer alakítható ki [30].

Meg kell említeni, hogy a szakirodalomban a többségben alkalmazott Pt-Sn rendszereken kívül találunk példát ón(II)-halogenidet nem tartalmazó platina-

katalizált hidroformilezési reakciókra is. Paganelli és munkatársai sztirol és 1-hexén hidroformilezési reakciójában a $[\text{Pt}(0)(\text{C}_2\text{H}_4)((+)\text{-DIOP})]/[\text{PtCl}_2((+)\text{-DIOP})]$ katalizátorrendszer alkalmazásával közepes aktivitású katalizátort állítottak elő, amellyel jó kemoszelektivitás mellett 27 %-os optikai hozamot értek el [31].

1.1.1.2. Ródium-katalizált hidroformilezés

Ródium-DIOP komplexeket először 1973-ban használtak aromás olefinek hidroformilezésére [32]. Bár a kapott kemoszelektivitás értékek elég jók voltak, az enantioszelektivitás alacsony (23 %) maradt. A szelektivitásokat ebben az esetben is javítani lehetett az analóg DIOP-DBP alkalmazásával [33]. A Rh-CHIRAPHOS rendszer (CHIRAPHOS: **4**, 1. ábra) nem volt annyira aktív, mint a Rh-DIOP rendszer, de jobb regio- (94-100 %) és enantioszelektivitásokat eredményezett [34].

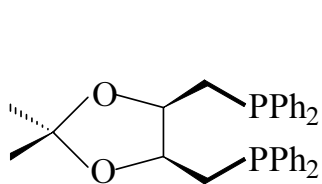
További javulást okozott a szelektivitás értékekben a difoszfinit [35] és difoszfít [36] ligandumok használata. Van Leeuwen és munkatársai 1,3-diolo kból difoszfítokat, ill. azok ródium komplexeit állították elő, melyek sztirol hidroformilezése során maximálisan 76 %-os optikai hozamot adtak [37].

Gladiali és munkatársai a binafto-foszfepin ródium komplexét tesztelték, és 95 %-os regioszelektivitás mellett 20 %-os optikai hozamot kaptak. Ez a legjobb eredmények közé tartozik az egyfogú ligandumok segítségével történő hidroformilezési reakciókban [38].

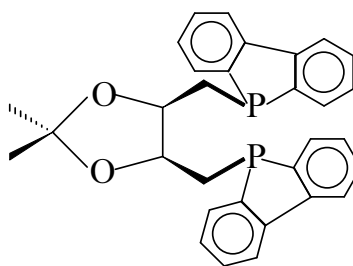
Az aszimmetrikus hidroformilezésben áttörést jelentett a foszfín-foszfít ligandumok (BINAPHOS (**7**, 1. ábra), BIPHEMPHOS) alkalmazása, melyek segítségével mind terminális, mind internális olefinek esetében 90 % feletti optikai hozamokat értek el [39, 40]. Mindemellett ezek a komplexek nagyon jó, 85 % feletti regioszelektivitás értékeket mutattak.

Általánosságban megállapíthatjuk, hogy a hidroformilezési reakciókban a platina–ón–kírális difoszfín rendszerek jobb optikai hozamokat adnak, mint a megfelelő ródiumtartalmú rendszerek. Másfelől a platinatartalmú rendszerek az elágazó láncú aldehidre vonatkoztatva kisebb regioszelektivitás értékeket mutatnak, és erőteljes lehet a hidrogénezési mellékreakció (alacsonyabb

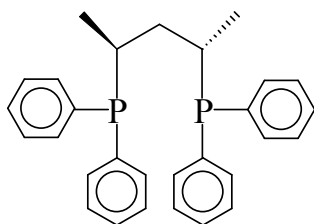
kemoszelektivitás) is. Ezekből az következik, hogy a platinatartalmú rendszerek esetében a kívánt királis aldehid hozama gyakran alacsony. Mostanáig a foszfin-foszfit ligandumok ródium komplexei bizonyultak a hidroformilezési reakció leghatékonyabb katalizátorainak.



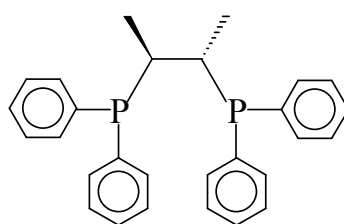
1 DIOP



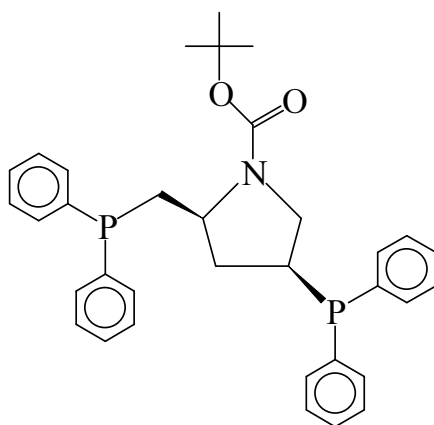
2 DIOP-DBP



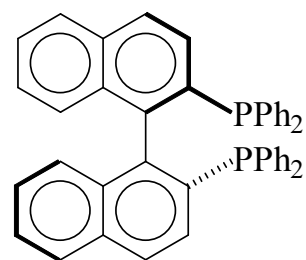
3 BDPP



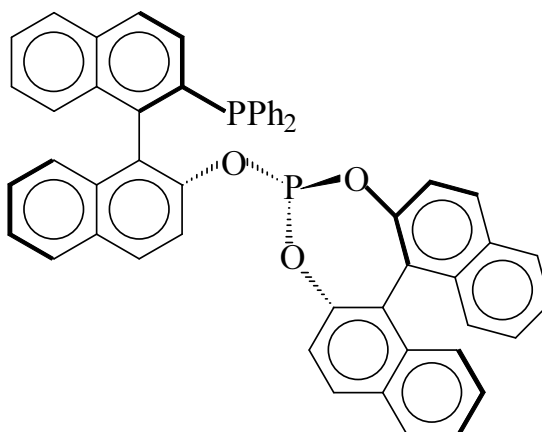
4 CHIRAPHOS



5 BPPM



6 BINAP



7 BINAPHOS

1. ábra. Királis foszfortartalmú ligandumok I.

1.1.2. Hidroalkoxikarbonilezés

Az olefinek átmenetifém katalizált hidroalkoxikarbonilezése során a telítetlen vegyület szénmonoxid és alkohol jelenlétében észterré alakul. Napjainkban az olefinek hidroalkoxikarbonilezésének szakirodalmát szinte kizárólag a palládium-katalizált reakciók uralják, bár régebben kísérleteztek Ni, Co és Rh komplexekkel is.

Az első Pd-katalizált reakciókat terminális α -olefineken végezték. Viszonylag enyhe reakciókörülmények között (50 bar CO, 100 °C) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ jelenlétében magas észterhozamokat értek el [41, 42]. A reakciók során elágazó és egyenesláncú észterek keverékét kapták, melyek képződésének aránya változott a hőmérséklet és a CO nyomás változtatásával. Kis mennyiségű HCl jelenlétében a reakciósebesség növekedését tapasztalták.

Sugi és munkatársai vizsgálták először a hidroalkoxikarbonilezést bisz-foszfínok jelenlétében [43]. Sztírol esetében PPh_3 ligandumot alkalmazva az elágazó észter a főtermék, míg a $\text{Ph}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_3-\text{PPh}_2$ (DPPP), ill. a $\text{Ph}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_4-\text{PPh}_2$ (DPPB) ligandumok szelektíven az egyenes láncú terméket eredményezték. Kutatásaikat kiterjesztették egyéb monofoszfínokra is, mint pl. Ph_2PBu , Ph_2PBz és Bu_3P , melyek szintén aktívnak bizonyultak ebben a reakcióban. A DIOP esetében az egyenes láncú észter keletkezését figyelték meg [44].

Jelentős előrelépést jelentett Knifton felismerése, miszerint terminális olefinek regioszelektív karbonilezése valósítható meg $[(p\text{-X-C}_6\text{H}_4)_3\text{P}]_2\text{PdCl}_2\text{-MCl}_2$ típusú komplexek (ahol $\text{X}=\text{H}$, CH_3 , CH_3O vagy Cl és $\text{M}=\text{Sn}$ vagy Ge) jelenlétében [45]. A szerző 1-heptén hidroalkoxikarbonilezése során 88,5 %-os regioszelektivitással nyert metil-oktanoátot. A fémhalogenidek további kedvező tulajdonsága a konverzió növelése volt.

További javulást okozott a szelektivitásokban olyan ligandum-stabilizált PdCl_2 komplexek alkalmazása, melyeket trikloro-sztannátok 5B-mellékcsoportbeli elemekkel képezett kvaterner sóoldataiban diszpergáltak [46].

Oi és munkatársai olyan kationos Pd(II)-komplexeket szintetizáltak, amelyek lehetővé tették a sztírol regioszelektív átalakítását enyhe körülmények között (néhány bar CO, szobahőmérséklet) is. A legjobb eredményeket a

$\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{-PPh}_3\text{-}p\text{-toluol-szulfonsav}$ *in situ* rendszerrel érték el: 20 bar CO nyomáson, szobahőmérsékleten, 20 óra alatt 95 %-os konverzió mellett 93 %-os regioszelektivitást kaptak [47].

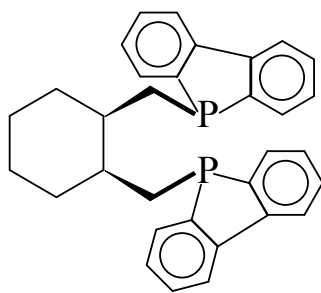
Különös érdeklődésre tart számot az aromás olefinek regioszelektív reakciója, ahol az elágazó láncú termékek a már említett nagy jelentőségű gyulladáscsökkentők (Ibuprofen, Naproxen) prekursorai [48].

Az olefinek aszimmetrikus hidroalkoxikarbonilezéséről először Botteghi és munkatársai számoltak be, akik királis ligandumként DIOP-ot alkalmaztak [49]. Különböző szubsztrátumok tesztelésekor az α -metil-sztirol esetében született a legjobb eredmény (14,2 %).

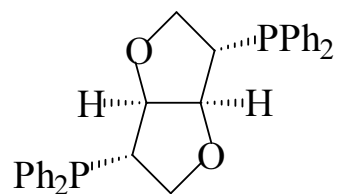
A hidroformilezési reakcióknál tapasztaltakkal megegyezően, a merev gyűrűs vázon 5H-dibenzo-foszfolil (DBP) csoportokat tartalmazó bisz-foszfinok (DIOP-DBP, CHDBP: **8**, 2. ábra) jobb optikai hozamokat produkáltak, mint difenil-foszfino csoportokat hordozó analógjaik, bár katalitikus aktivitásuk kisebb. A legjobb sztereoselektivitást (69 %) *t*-butanollal DIOP-DBP jelenlétében 238 bar CO nyomáson, 100 °C hőmérsékleten kapták, de a konverzió igen alacsony (8 %) volt. Jobb konverzió (21 %) született *i*-propanol esetében, 44 %-os optikai hozam mellett [50, 51].

Kínai kutatók kiemelkedő szelektivitasokat értek el a DDPPI (**9**, 2. ábra) foszfin ligandum alkalmazásával sztirol és norbornadién metoxikarbonilezési reakciójában. Mindkét szubsztrátum esetében jó hozamokat kaptak, norbornadiénből 92,2 %-os optikai hozammal keletkezett az *exo*-2-karbometoxi-norbornán, míg sztirol esetében 99,3 %-os volt az (S) antipód maximális hozama [52, 53].

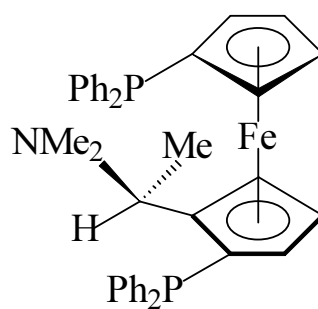
Kationos, $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{-foszfin-}p\text{-toluol-szulfonsav}$ rendszerrel katalizált reakciókban a legjobb enantioszelektivitasokat (86 %) az (S)-(R)-BPPFA (**10**, 2. ábra) ferrocéntartalmú ligandummal valósították meg. Bár a reakció enyhe körülmények között (20 bar CO, szobahőmérséklet) játszódott le, a konverzió és a regioszelektivitas kismértékű (44 %) volt [54].



8 CHDBP



9 DDPI



10 BPPFA

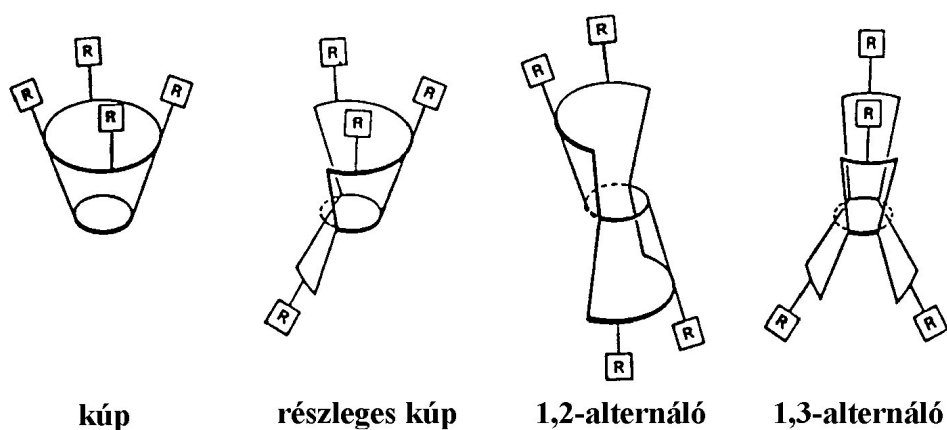
2. ábra. Királis foszfortartalmú ligandumok II.

1.2. Alsó peremen funkcionáliszt kalix[n]arének

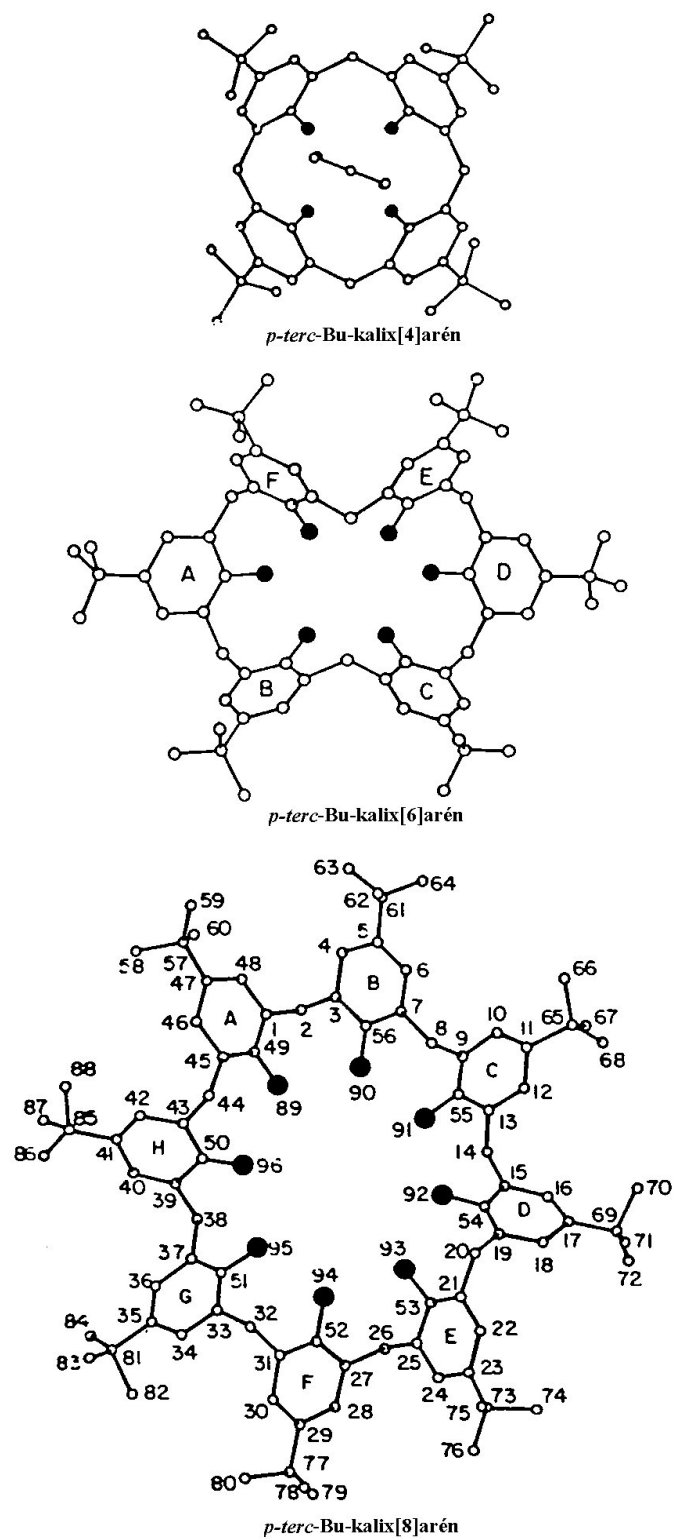
1.2.1. A kalix[n]arének konformációi

1.2.1.1. A kalix[n]arének konformációi szilárd halmazállapotban

A röntgenkristallográfia a legjobb módszer a kalixarének konformációinak szilárd halmazállapotban való meghatározására. A gyakorlati szempontból legfontosabb kalix[4]arének négyféle konformációt vehetnek fel: kúp, részleges kúp, 1,2-alternáló és 1,3-alternáló (3. ábra). A *p-terc*-Bu-kalix[4]arén szilárd halmazállapotban a kúp konformert veszi fel (4. ábra) [55].



3. ábra. A kalix[4]arének konformációi



4. ábra. A *p-tert-Bu-kalix[4]arén*, a *p-tert-Bu-kalix[6]arén* és a *p-tert-Bu-kalix[8]arén* röntgenkristallográfiás felvétele

A kalix[6]arének esetében kombinatorikailag nyolc olyan konformer lehetséges, amelyekben a fenolgyűrűk teljes rotációja megy végbe. A rendszer megnövekedett flexibilitása miatt további olyan konformációk lehetségesek, amelyekben egy vagy több arilgyűrű megközelítőleg a molekula átlagos síkjában helyezkedik el. A *p-terc*-Bu-kalix[6]arén szilárd halmazállapotban a Gutsche által „winged cone”-nak nevezett konformerben van (4. ábra), amelyben az összes metilén csoport a makrociklusos gyűrűn kívülre mutat [56]. A kalix[6]arének „pinched cone” konformerjében két szemközti metilén csoport a makrociklusos gyűrű belseje felé mutat [57].

A kalix[8]arének esetében tovább növekszik a konformációs izomerek száma: tizenhat olyan konformer van, amelyekben a fenolgyűrűk „kifordulnak” (teljes rotációval), és több olyan konformáció létezik, amelyekben az arilgyűrűk a molekula átlagos síkjában helyezkednek el. A *p-terc*-Bu-kalix[8]arén szilárd halmazállapotban a „pleated loop”-nak nevezett konformert veszi fel (4. ábra). Ebben a szerkezetben a nyolc OH csoport egy „hullámzó hurokban” helyezkedik el, ami ideális a körkörös hidrogénhid kötések kialakulásához.

1.2.1.2. A kalix[n]arének konformációi oldatban

1.2.1.2.1. A kalix[4]arének konformációi

A 3. ábrán bemutatott négy konformációt az arilgyűrűk rotációjával kaphatjuk meg, a rotáció tengelye a *meta* szénatom és a hídképző metilén csoport közötti kötés. A rotáció energiagátjának nagyságára először Cornforth adott becslést. Kammerer és munkatársai hőmérsékletfüggő ¹H NMR kísérleteikben elsőként demonstrálták, hogy ez a rotáció az NMR időskálán nagyon gyors [58, 59], amit Munch mérései is megerősítettek [60]. „Molekuláris kosárként” való alkalmazhatóság szempontjából természeténél fogva a kúp konformer kapott megkülönböztetett figyelmet [61-63].

A kalix[4]arén metilén protonjai apoláris oldószerben (pl. kloroformban) 20 °C alatti hőmérsékleten egy dublett párként, míg 60 °C feletti hőmérsékleten egy éles szingulettként jelennek meg. Ez azzal magyarázható, hogy a kúp konformer alacsonyabb hőmérsékleten az NMR időskálán lassabban, míg

magasabb hőmérsékleten gyorsabban alakul át másik konformációs izomerbe. A számítások szerint a kb. 47 °C-os koaleszcenszia hőmérsékleten (100 MHz-en) ez az átalakulás másodpercenként kb. 150-szer megy végbe. A semleges *para* szubsztituenseknek alig van érzékelhető hatásuk az átalakulás energiagátjára [64]. Így pl. kloroformban a *p-terc*-butil-kalix[4]arén aktiválási energiája 15,7 kcal/mól, míg a *p-terc*-pentil-kalix[4]aréné 14,5 kcal/mól. Az 1. táblázatban bemutatott többi kalix[4]arén származék aktiválási energiája a fenti két érték közé esik.

Az oldószer polaritásának általában nagyobb hatása van a kalix[4]arének konformációs inverziójának frekvenciájára, mint a *para* szubsztituenseknek. Apoláris oldószerekben – mint pl. kloroform, toluol, benzol és szén-diszulfid – a rotáció energiagátja 13,8 kcal/mól (kalix[4]arén benzolban) és 15,7 kcal/mól (*p-terc*-Bu-kalix[4]arén kloroformban) között van (1. táblázat). Polárisabb oldószerekben – mint pl. acetone és acetonitril – az energiagát nagyságában jelentős csökkenés következik be, különösen a bázikus piridin esetében. Ennek az a magyarázata, hogy az intramolekuláris hidrogénhid kötések – amelyek a kalixarént kúp konformációban tartják – felszakadnak [64, 65].

1.2.1.2.2. A kalix[8]arének konformációi

Amint már korábban említettem, a kalix[8]arének esetében tizenhat olyan konformer van, amelyekben a fenolgyűrűk „kifordulnak”, és több olyan konformáció lehet, amelyekben az arilgyűrűk a molekula átlagos síkjában helyezkednek el. Azt várnánk, hogy a ciklikus oktamer sokkal flexibilisebb, mint a ciklikus tetramer, és ez az ^1H NMR-ben is tükröződik. Azonban apoláris oldószerekben a kalix[8]arének ^1H NMR hőmérsékletfüggő spektrumai nagyon hasonlítanak a kalix[4]arének spektrumaira. A koaleszcenszia hőmérsékletek majdnem azonosak, és az aktiválási energiák is csak kismértékben különböznek. Feltételezhetően a *p-terc*-Bu-kalix[8]arén oldatban ugyanabban a „pleated loop” konformációban van, mint szilárd halmazállapotban.

A hőmérsékletfüggő ^1H NMR spektrumokban tapasztalt hasonlóság piridinben eltűnik. A piridin mindkét esetben felszakítja az intramolekuláris hidrogénhid kötések, és így gyengíti azokat az erőket, amelyek a molekulákat

kúp, ill. „pleated loop” konformációban tartják. A ciklikus tetramer esetében azonban a hidrogénhid kötések mellett más erők is vannak (pl. szterikus gátlás), amelyek a molekulát kúp konformerbe kényszerítik.

1.2.1.2.3. A kalix[6]arének konformációi

A korábban elmondottak szerint a kalix[6]arének esetében nyolc olyan konformer van, amelyekben a fenolgyűrűk teljes rotációja végbemegy, és további olyan konformációk lehetségesek, amelyekben egy vagy több arilgyűrű megközelítőleg a molekula átlagos síkjában helyezkedik el. A hőmérsékletfüggő ^1H NMR mérések azt mutatják, hogy apoláris oldószerekben a ciklikus hexamer sokkal flexibilisebb mind a ciklikus tetramernél, mind a ciklikus oktamernél. Ezt jelzi a *p-terc*-Bu-kalix[6]arén esetén kloroformban mért 11 °C-os (100 MHz) koaleszcenszia hőmérséklet is ($\Delta G=13,3$ kcal/mol). A *para* szubsztituenseknek viszonylag kis hatása van a konformációs inverzió energiagátjára. A „piridin hatás” nagysága a kalix[4]arének, ill. a kalix[8]arének esetében tapasztaltak közé esik.

1. táblázat. Kalix[4]arének koalaszcsenzia hőmérsékletei (100 MHz) és aktiválási energiái [64]

<i>para</i>-szubsztituens	deuterált oldószer	T_k (°C)	ΔG (kcal/mól)
<i>terc</i> -butil	DMF	60	
	kloroform	52	15,7
	aceton	50	
	brómbenzol	43	15,2
	toluol	39	14,9
	benzol	35	14,8
	piridin	15	13,7
H	kloroform	36	14,9
	brómbenzol	23	14,1
	toluol	18	13,9
	benzol	15	13,8
	acetonitril	0	13,3
	aceton	-5	13,1
	piridin	-22	11,8
fenil	kloroform	44	15,3
	brómbenzol	36	14,9
	aceton	8	13,8
	piridin	-2	12,8
allil	kloroform	37	15,0
	piridin	7,5	
	DMF	5	
	aceton	5	13,5
<i>terc</i> -oktil	kloroform	30	14,6
	brómbenzol	24	14,3
	toluol	28	14,4
	piridin	-13	12,4
<i>terc</i> -pentil	kloroform	27	14,5
	brómbenzol	25	14,3
	toluol	36	14,8
<i>izo</i> -propil	kloroform	33	14,8
	brómbenzol	32	14,6
benzoil	kloroform	33	14,9
Cl, <i>terc</i> -butil	kloroform	38	15,0
bróm	piridin	2	13,0

A kalixarének konformációs flexibilitása a makrociklusos gyűrű méretétől függ, ami viszont az intramolekuláris hidrogénhid kötések természetét határozza meg. Különböző gyűrűméretű kalixarének esetében az IR spektrumban látható ν_{OH} vegyértékrezgési frekvenciák, az ^1H NMR-ben mért OH rezonancia frekvenciák és az energiagátak közötti kapcsolat a 2. táblázatban látható.

2. táblázat. A *p-terc*-Bu-kalixarének OH csoportjának vegyértékrezgési frekvenciái (IR, KBr pasztillában), kémiai eltolódásai (^1H NMR, CDCl_3 -ban) és aktiválási energiái

Vegyület	$\nu_{\text{OH}} (\text{cm}^{-1})$	$\delta_{\text{OH}} (\text{ppm})$	$\Delta G (\text{kcal/mól})$
<i>p-terc</i> -Bu-kalix[4]arén	3164	10,2	15,7
<i>p-terc</i> -Bu-kalix[6]arén	3127	10,5	13,3
<i>p-terc</i> -Bu-kalix[8]arén	3258	9,6	15,7

Piridinben az intramolekuláris hidrogénhid kötések felszakadása miatt az energiagát elsősorban a gyűrűméret függvénye: kalix[4]arén > kalix[6]arén > kalix[8]arén.

1.2.1.3. A konformáció meghatározásának analitikai eszközei

A konformáció meghatározása szerencsére nem szűkül le a sok nehézséggel járó röntgenkristallográfiás analízisre, az NMR spektroszkópia is nagyon jól használható a fenti célra.

Az egyik NMR módszer a molekulák térbeli szerkezetének felderítésére széles körben alkalmazott ^1H - ^1H NOE vizsgálat [66].

A kalix[4]arének ^1H NMR spektrumában megjelenő "high-field" és "low-field" metilén proton párok kémiai eltolódásának a különbsége függ a konformációtól: apoláris oldószerben $\Delta\delta=0,9\pm0,2$ ppm kúp, míg $\Delta\delta=0$ ppm 1,3-alternáló konformációban. A két szélső eset között, az ún. "flattened cone" konformációban, ahogy azt várjuk: $\Delta\delta=0,5\pm0,1$ ppm. A $\Delta\delta$ értékek tehát jól tükrözik a rendszer eltérését az ideális kúp, ill. 1,3-alternáló konformációtól. A $\Delta\delta$

értékek függenek az alkalmazott oldószertől: poláris oldószerekben általában nagyobbak, mint apolárisakban.

Az alsó és a felső peremen azonos szubsztituenseket tartalmazó, szimmetrikus kalix[4]arének metilén protonjai ^1H NMR-ben a különböző konformerekben különböző jelcsoportot adnak (3. táblázat).

3. táblázat. A kalix[4]arének metilén protonjainak ^1H NMR jelcsoportja a különböző konformerekben

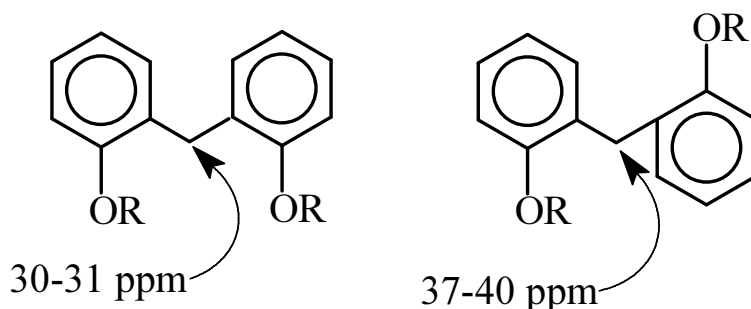
Konformáció	^1H NMR jelcsoport
kúp	egy pár dublett
részleges kúp	két pár dublett (1:1 arányban), vagy egy pár dublett és egy szingulett
1,2-alternáló	egy szingulett és két dublett (1:1 arányban)
1,3-alternáló	egy szingulett

Ha a metilén csoportok jelei alapján nem tehető különbség a részleges kúp és az 1,2-alternáló konformer között (mindkét esetben egy szingulett és egy pár dublett várható 1:1 arányban), akkor az aromás jelek száma és multiplicitása határozza meg a preferált konformációt.

Ha a fenolgyűrűkön különböző csoportok vannak, akkor az ^1H NMR alapján nem mindig tudjuk megkülönböztetni az egyes konformereket. Pl. az $\text{R}^1\text{-R}^2\text{-R}^1\text{-R}^2$, az $\text{R}^1\text{-R}^2\text{-R}^1\text{-R}^3$, vagy az $\text{R}^1\text{-R}^2\text{-R}^3\text{-R}^4$ szubsztituens variációk esetén mind az aromás, mind a metilén protonok jeleinek száma megegyezik.

A konformáció meghatározásában az ^1H NMR spektroszkópia ezen hiányosságát a Prados és munkatársai által javasolt egyszerű ^{13}C NMR szabály küszöböli ki [67]. Eszerint a metilén szénatomok kémiai eltolódása 30-31 ppm, amikor a szomszédos aromás gyűrűk ugyanabba az irányba (*syn* elrendezés), míg 37-40 ppm, amikor ellentétes irányba (*anti* elrendezés) orientálódnak (5. ábra). A kalix[4]arének esetében kúp konformációban az aromás gyűrűk tisztán *syn*, míg 1,3-alternálóban tisztán *anti* elrendezésűek, ami azt jelenti, hogy a ^{13}C NMR spektrumokban egyetlen egy jel figyelhető meg. Ezzel szemben a részleges kúp és az 1,2-alternáló konformerekben két-két *syn* és *anti* orientáció létezik,

következésképpen a ^{13}C NMR-ben a metilén szénatomokra két jel jelenik meg. Azonban ezzel a módszerrel sem tudunk ez utóbbi két konformáció között különbséget tenni. A szabályt Gutsche később kalix[6]arénekre is kiterjesztette [68].



5. ábra. Az aromás gyűrűk orientációjának meghatározása ^{13}C NMR segítségével

1.2.2. A kalixarének konformációs „befagyasztása”

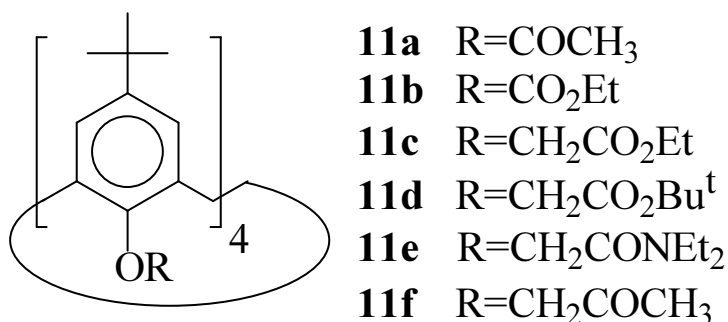
A kalixarének vonzó tulajdonsága, hogy elég nagy "molekuláris kosárral" rendelkeznek ahhoz, hogy ionokat, vagy molekulákat valamilyen kölcsönhatás révén megkössenek, befogadó molekulaként szerepeljenek ("host-guest" kémia) [69-73]. Mivel a kalixarének konformációs szempontból mobilisak, a komplexképzés feltétele egy "permanens kosár" kialakítása, vagyis a molekula rögzítése valamilyen konformációban.

1.2.2.1. Kalixarén észterek és éterek szintézise

Az egyes konformerek egymásba alakulása az aromás gyűrűk rotációjával történik úgy, hogy az OH csoportok a makrociklusos gyűrű belsejében fordulnak át. Ennek a konformációs mozgásnak a "befagyasztására" a legkézenfekvőbb mód az OH csoportok helyettesítése nagyobb térkitöltésű csoportokkal. Az OH csoportokat könnyűszerrel felhasználhatjuk OR típusú funkciós csoportok bevitelére. A kalixarének észterei és éterei általában alacsonyabb olvadásponttal rendelkeznek, és jobban oldódnak szerves oldószerekben, mint az alapvegyület.

Ezek a tulajdonságok megkönnyítik a kalixarének elemzését (pl. kriozkópikus molekulatömeg-meghatározás).

Először egy páрмаi kutatócsoport állította elő a *p-terc*-butil-kalix[4]arén tetraacetátját (**11a**, 6. ábra). A röntgenkristallográfiás meghatározás szerint a vegyület részleges kúp konformációt vett fel [74]. A tetraetil-észter (**11b**) viszont, miként a legtöbb éter (**11c-11f**) is (6. ábra), a röntgenkristallográfiás analízis alapján kúp konformációban rögzült [75-78].

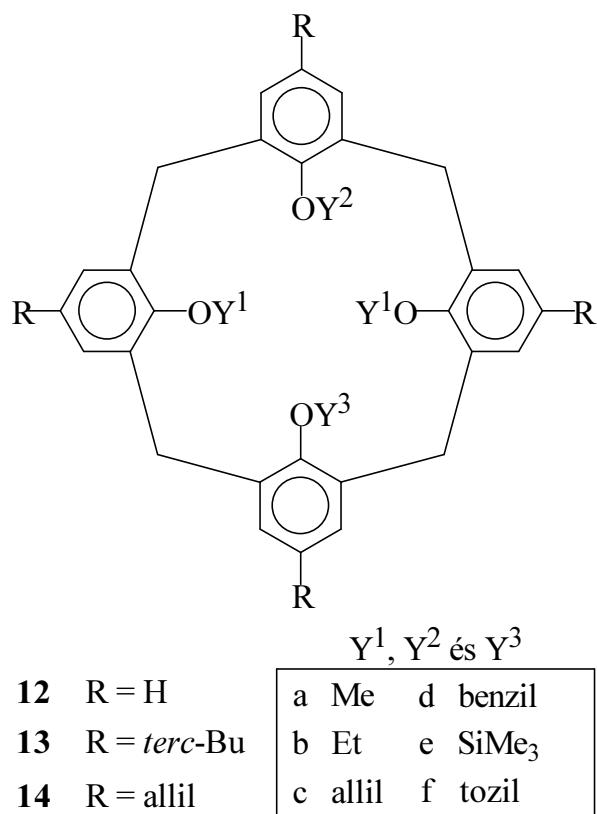


6. ábra. Kalix[4]arén észterek és éterek I.

Ungaro és Gutsche az ¹H NMR spektroszkópiát alkalmazták a 7. ábrán bemutatott kalix[4]arén észterek és éterek konformációinak meghatározására [79, 80]. Az etil- és allil-éterek részleges kúp konformációt vettek fel, míg a metil-éterek (**12a** és **13a**) konformációs szempontból ugyanolyan mobilisak maradtak, mint a kiindulási vegyületeik. Később kimutatták, hogy CDCl₃-ban, 243 K hőmérsékleten a *p-terc*-butil-kalix[4]arén tetrametil-éterének (**13a**) mind a négy lehetséges konformere jelen van: 85,6 % részleges kúp, 6,1 % 1,2-alternáló, 5,5 % kúp és 2,8 % 1,3-alternáló formában [81]. Ezeknek a konformereknek a dinamikus egymásba alakulását, egyensúlyi folyamatait NMR spektroszkópia segítségével vizsgálták [81-83]. Újabban kalix[4]arén tetraalkil-éterek konformációs és dinamikus viselkedését írták le [84]. Megállapították, hogy a kalix[4]arén tetrametil-éterek részleges kúp konformációjában a fenilgyűrűk preferált elrendeződését a felső peremen lévő szubsztituensek elektronikus hatása határozza meg. Ezeken a modellvegyületeken tanulmányozták a konformációs mozgások három jellemző módját: a kúp/részleges kúp konformerek egymásba alakulásának

egyensúlyi folyamatát, a „pinched cone”/”pinched cone” átalakulást, és a metoxi csoport rotációját.

A *p-terc*-butil-kalix[4]arén tetraallil-éterré (**13c**), tetrabenzil-éterré (**13d**), vagy tetratrimetilszilil-éterré (**13e**) történő átalakítása a kalixarént kúp konformációban „fagyasztja be”. A tetrabenzil-éter (**12d**), a tetratozilát (**12f**, **14f**) és a tetratrimetilszilil-éter (**14e**) szintén kúp konformerben rögzült. Sok esetben a származékképzés jó hozammal egyetlen konformert ad, de gyakran konformerek keverékével is számolnunk kell. Például a **15** (8. ábra) acetilezése során egy 1,3-alternáló és kétféle részleges kúp konformer keletkezik [85]. Ugyanakkor ennek a kalixarénnek a tetrakisz-trimetilszilil származékká történő átalakítása egyetlen konformert (kúp) eredményez.

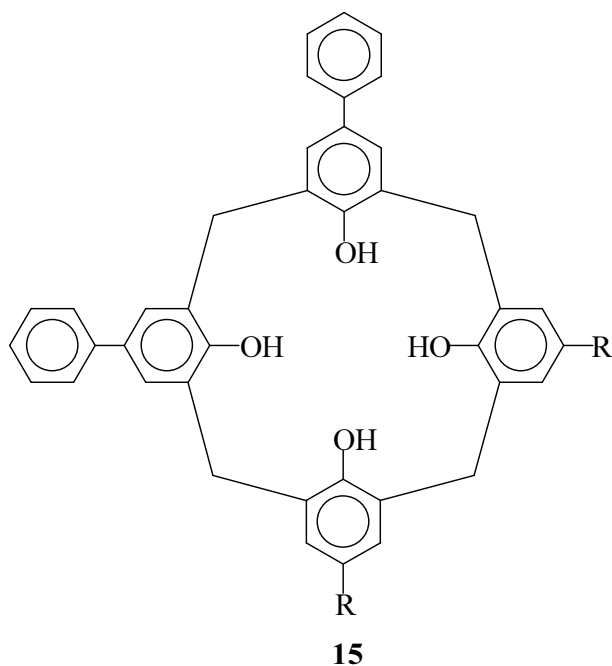


7. ábra. Kalix[4]arén észterek és éterek II.

A részlegesen helyettesített kalix[4]aréneket is alaposan tanulmányozták. A *p-terc*-butil-kalix[4]arén trimetil-étere kevésbé flexibilis, mint a tetrametil-éter [80]. Újabban királis kalix[4]arén monometil- és dimetil-éterek kúp/kúp

átalakulására kísérletileg határozták meg az aktiválási energiát [86]. A *p-terc*-butil-kalix[4]arén tribenzoátja sem flexibilis, mind az ^1H NMR, mind pedig a megfelelő allil-éterről (**13**, $\text{Y}^1=\text{Y}^2=\text{COC}_6\text{H}_5$, $\text{Y}^3=\text{allil}$) készült röntgenkristallográfiás analízis szerint részleges kúp konformerben van [87]. Évekkel később Lin és munkatársai a benzoátokat – többek között az oldószer és a reakció hőmérsékletének változtatásával – szelektív módon szintetizálták: 1,3-dibenzoátokat (két konformációs izomer), tribenzoátot (részleges kúp) és tetrabenzoátokat (részleges kúp, ill. 1,3-alternáló konformer) kaptak [88]. A dibenzoátok konformációját nem tudták azonosítani, mert a metilén szénatomok 33, ill. 34 ppm kémiai eltolódás értékeknél jelentek meg, és ezek nem feleltek meg a ^{13}C NMR szabálynak. A probléma megoldását Prados és munkatársai csak nemrég közölték [89]. Dinamikus ^1H NMR és 2D-NMR technikák segítségével megállapították, hogy oldatban az egyik származék „flattened cone” (vagy „pinched cone”) konformációban, míg a másik a részleges kúp és az 1,2-alternáló konformerek közötti gyors egyensúlyi folyamatban van. Így a fent említett ^{13}C NMR kémiai eltolódás értékek is érthetővé váltak.

A *p-terc*-butil-kalix[4]arén 1,3-dimetil-étere és 1,3-dibenzil-étere (**13**, $\text{Y}^1=\text{H}$, $\text{Y}^2=\text{Y}^3=\text{Me}$, ill. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$) még kevésbé flexibilis, az ^1H NMR szerint vagy torzult kúp, vagy 1,3-alternáló konformert vesznek fel [80]. Az OH csoportok protonjai mindkét esetben nagyon lassan cserélődnek, ami azt jelentheti, hogy „védett” helyen, a molekula „kosarának” belsejében helyezkednek el. Valószínűleg intramolekuláris hidrogénhid kötés van közöttük, ami megmagyarázhatja azt, hogy ezek a részlegesen helyettesített származékok nem annyira flexibilisek, mint a teljesen metilezett vegyület. Még a monoallil-éter (**12**, $\text{Y}^1=\text{Y}^2=\text{H}$, $\text{Y}^3=\text{allil}$) is sokkal merevebb konformációs szempontból, mint várnánk [90]. Megállapították, hogy a kalix[4]arének metil- és etil-étere azért mobilisabbak, mert ezek a csoportok átfordulhatnak a makrociklusos gyűrű belsejében [91].

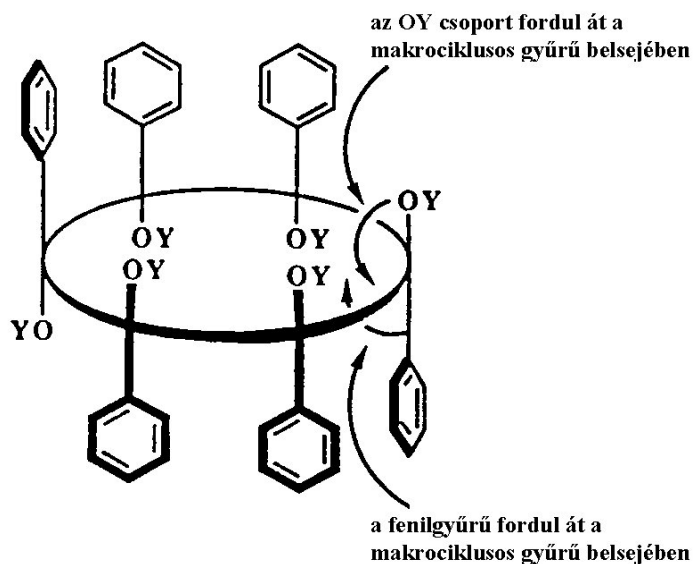


8. ábra. A **15** kalix[4]arén származék

A kalix[6]arének nagyobb makrociklusos gyűrűvel rendelkeznek, mint a kalix[4]arének, ezért nagyobb a konformációs mobilitásuk is. Talán ez lehet az egyik oka annak, hogy egészen az utóbbi időkig alig-alig tanulmányozták őket. A kilencvenes években azonban egyre több publikáció foglalkozott pl. szelektív aroilezésükkel [92], arilmetilezésükkel [93] és metilezésükkel [94]. A kalix[6]arének esetében a konformációs mozgás „befagyasztásához” nagyobb molekularészletek kellenek. Például a *p-terc*-butil-kalix[6]arén metil-étere még – 60 °C-on is mobilis, és a hexaacetát koaleszcenszia hőmérséklete csak 25 °C ($\Delta G=16,1$ kcal/mól).

A kalix[6]arének metil-étereinek, benzil-étereinek és acetátjainak konformációs energiagátjai függetlenek a *para* szubsztituens minőségétől. Ez érthető, ha feltételezzük, hogy az arilgyűrűk rotációja során az OY csoportok a makrociklusos gyűrű belsejében fordulnak át. A kalix[6]arén hexakis(trimetilszilil-éterének) aktiválási energiája azonban függ a *para* szubsztituenstől. Ez az ellentétes irányú rotációval magyarázható, vagyis amikor a *para* szubsztituens fordul át a makrociklusos gyűrű belsejében (9. ábra). A molekulamodellezés eredményei abban az esetben valószínűsítik ezt az utat, ha az

oxigénhez kapcsolódó molekularészlet nagy térkitöltésű, mint pl. a hexakis(trimetilszilil-éter) esetében.



9. ábra. A kalix[6]arének két lehetséges konformációs mozgása

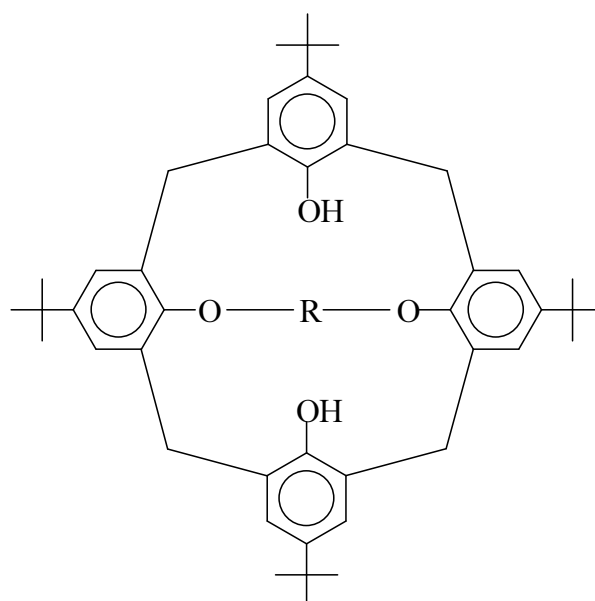
A részlegesen helyettesített kalix[6]arének konformációjának és dinamikus viselkedésének meghatározásában a hidrogénhíd kötések fontos szerepet játszanak. Az alkilezési és acilezési reakciók deprotonált intermediereinek stabilizálásában szintén meghatározóak. Reinhoudt és munkatársai ^1H NMR és FT-IR spektroszkópia segítségével szilárd fázisban és oldatban tanulmányozták a részlegesen metilezett *p-terc*-Bu-kalix[6]arénekből található hidrogénhíd kötések természetét [95].

A kalix[8]arének makrociklusos gyűrűje még nagyobb, tehát a konformerek egymásba alakulásának megakadályozására még nagyobb molekularészletek szükségesek. Ezzel a módszerrel azonban a konformációs „befagyasztást” mind a mai napig nem sikerült megfelelően végrehajtani. A *p-terc*-Bu-kalix[8]arén oktakisz-trimetilszilil-éterének koaleszcenszia hőmérséklete $-5\text{ }^\circ\text{C}$ ($\Delta G=13,2\text{ kcal/mol}$), ami azt mutatja, hogy a rendszer közönséges körülmények között mobilis.

A szakirodalomban alig találunk példákat kalix[8]arén észterek szintézisére: az oktaészterekről eltekintve [96-98] csak néhány részlegesen szubsztituált (di-, tetra- és hexa-) észtert [99] állítottak elő, és ezen vegyületek szerkezetének meghatározása sem teljes.

1.2.2.2. A konformáció rögzítése hídképzés segítségével

A kalixarének alsó peremén megvalósított intramolekuláris hídképzés egy másik lehetőség a konformáció rögzítésére. A kovalens hídképzésre két példát mutatok be a 10. ábrán, a **16a** és **16b** vegyületeket Ungaro és munkatársai állították elő [76, 100]. A módszert kalix[8]arénekre csak évekkel később alkalmazták sikeresen, ami egyben az első példa is volt a konformációs szempontból blokkolt ciklikus oktamerre [101]. A kalix[6]arének esetében legelterjedtebben az A és a D jelű gyűrűket (4. ábra) kötötték össze valamilyen molekularészlettel [102-104]. Lüning és munkatársai az ilyen típusú molekulák dinamikus viselkedését tanulmányozták [105]. A molekulamodellzés számításai azt mutatták, hogy az ún. „half-pinched/half-winged” konformer a legkisebb energiájú, amelyben egyetlen metilén csoport mutat a makrociklusos gyűrű belseje felé. Pitarch és munkatársai kalix[n]arének (n=4, 6, 8) alsó és felső peremén hoztak létre hidakat gyűrűzárási metatézis reakció segítségével [106].

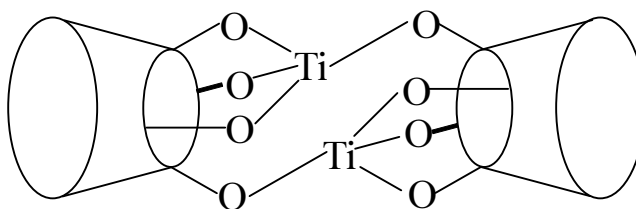


16a $R = (CH_2)_5$

16b $R = (CH_2CH_2O)_4$

10. ábra. Intramolekuláris hídkepzés a kalix[4]arének alsó peremén

A kalixarének esetében az oxigén-fém-oxigén kötések (hidak) kialakítását először Power és munkatársai mutatták be, amikor *p-tert*-Bu-kalix[4]arént $Ti(NMe_2)_4$ -el reagáltattak, és a 11. ábrán bemutatott szerkezetet kapták [107]. A szerkezet merevségét a hőmérsékletfüggő 1H NMR vizsgálatok igazolták: a metilén protonok jelei változatlanok maradtak a $-30\text{ }^\circ C$ -tól $+80\text{ }^\circ C$ -ig terjedő tartományban.



17

11. ábra. Oxigén-fém hidak a kalixarének alsó peremén

A kalix[4]arének felső pereme a konformációs inverziós folyamatokban nem játszik közvetlen szerepet, a kalix[6]arének esetében is csak akkor, ha az alsó

peremen lévő szubsztituensek elég nagyok. A felső peremen történő hídképzés mindenesetre meggátolhatja az inverziós folyamatokat. Az első ilyen típusú vegyületeket Böhmer és munkatársai szintetizálták [108, 109].

1.2.3. Foszfortartalmú kalixarének és átmenetifém komplexeik

A foszfin ligandumok igen fontosak a homogén katalízisben, ahol a cél nagymértékben szelektív katalitikus reakciók végrehajtása [110-114]. A foszfinok komplexeiben a gyengén kötött foszfor donoratom azzal, hogy átmenetileg kötődik a fém központi atomhoz, kulcsszerepet játszik a katalitikus ciklusban [115]. A difoszfinok szimmetrikus kelátkomplexeiben a központi atomhoz kapcsolódó atomok különböző transz hatásai határozzák meg a reakció szelektivitás értékeit [116, 117]. Meglepetésre eddig kevés figyelmet szenteltek a P^{III} donoratomokat tartalmazó makrociklusos ligandumoknak [118-121]. Ezeknek a rendszereknek a jelentősége abban rejlik, hogy a „host-guest” kémiát kombinálja az átmenetifém katalízissel. A szubsztrátum „host” molekula általi megkötése, és megfelelő orientációja a „molekuláris kosárban” vagy annak közelében lévő fém központi atomhoz a szubsztrátum regio- és/vagy sztereoszelektív átalakulását eredményezheti. A kúp konformációban rögzült, alsó peremen megfelelő donoratomokat tartalmazó tetrafunkcionalizált kalix[4]arének (pl. tetrafoszfinok) ideálisak lehetnek ebben a kombinációban.

Az ilyen típusú ligandumok képesek módosítani az átmenetifém-foszfor rendszerek bizonyos fizikai tulajdonságait is, azáltal hogy valamilyen más, nem átmenetifémet (pl. egy lantanoidát vagy alkáli fémet) megkötnek a „molekuláris kosárban”, így lehetővé téve a kölcsönhatást az átmenetifémmel. Balch és munkatársai számos P^{III} tartalmú makrociklus-bázisú heteronukleáris kétmagvú Pt-M (M=Pb, Tl) rendszert publikáltak ennek az illusztrálására [122].

Az alsó peremen funkcionizált kalixarén származékokat nagy számban állították elő és részletesen tanulmányozták. A kalixarének átmenetifém komplexekben ligandumként történő alkalmazására az irodalomban viszonylag kevés példát találunk [123-125].

A kalix[4]arének legkorábban izolált átmenetifém komplexeiben a fém kation közvetlenül a kalixarén váz fenolos oxigénjéhez koordinálódik [126-128]. Floriani és munkatársai a *p-terc*-Bu-kalix[4]arén dimetil- (dianionos forma) és monometil-éterének (trianionos forma) egy sor cirkónium komplexét állították elő [129, 130].

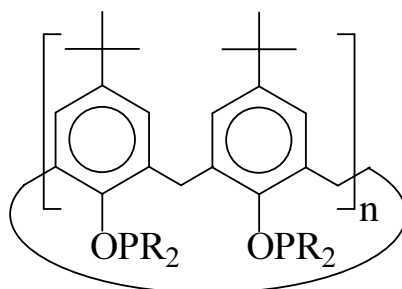
Újabban különböző kalix[4]arén π -komplexeiket – melyekben az aromás gyűrűk átmenetifémekhez (Cr [131] és Rh, Ir, ill. Ru [132, 133]) koordinálódnak – szintetizáltak.

A kalix[4]arén a központi atomhoz a második koordinációs szférában is kapcsolódhat [134]. Ungaro és munkatársai az alsó peremen triszubsztituált kalix[4]arén ligandumot preparáltak, mely erős affinitást mutatott az átmenetifémek iránt, de a komplexeket nem izolálták [135].

Gutsche és Nam a felső peremen *para* helyzetben amin funkciós csoportot tartalmazó kalix[4]aréneket szintetizáltak. A *p*-(2-amino-etil)-kalix[4]arén egy szulfonátjának kölcsönhatását vizsgálták Ni^{2+} , Cu^{2+} , Pd^{2+} , Co^{2+} és Fe^{2+} ionokkal [136]. Újabban kalix[4]arén réz-komplexeik oxigénnel való kölcsönhatását tanulmányozták [137].

Az első foszfortartalmú kalixarén-alapú ligandumokat Floriani és munkatársai állították elő (12. ábra) [138], és a teljes mértékben helyettesített származékok Cu(CO)Cl-dal történő reakcióját vizsgálták. Évekkel később került sor a tetrafoszfiniteknek (**18a**, **19a**) egy sor más átmenetifémmel való koordinációs kémiájának publikálására [139]. A tetrakisz-difenilfoszfin

ligandum esetében egymagvú ($MCl_2(\mathbf{19a})$, $M=Ni, Pd$), kétmagvú ($(MCl_2)_2(\mathbf{19a})$, $M=Pt, Pd$) és heteronukleáris kétmagvú ($(NiCl_2)(Mo(CO)_4)(\mathbf{19a})$), míg a bázikusabb és kisebb térkitöltésű tetrakisz-dimetilfoszfinit esetében homonukleáris kétmagvú ($(MCl_2)_2(\mathbf{18a})$, $M=Ni, Pt, Pd$) komplexeket izoláltak.



a: $n=2$, b: $n=4$

18a $PR_2=PMe_2$

19a,b $PR_2=PPh_2$

20a,b $PR_2=P$ (cyclophosphazene ring)

21a $PR_2=P$ (phosphazene ring)

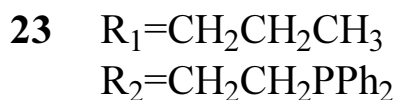
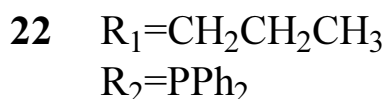
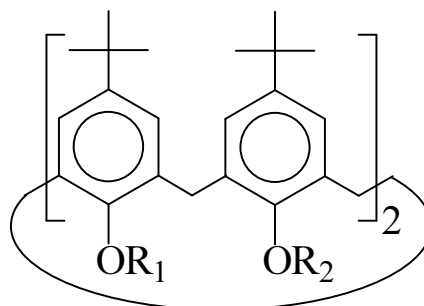
12. ábra. Kalixarén-alapú foszfortartalmú ligandumok

Roundhill analóg reakciókban részlegesen szubsztituált kalix[n]arén-bázisú ($n=4,6$) foszfiniteket preparált, de a ligandumok koordinációs kémiáját nem vizsgálta [140].

Az első foszfin funkcionalizált kalix[4]arén származékot (felső peremen) Atwood és munkatársai állították elő [141]. Gloede és munkatársai a felső peremen helyettesített kalix[4]arén difoszfin és difoszfin-difoszfonát ($R=P(O)(OEt)_2$) származékokat szintetizáltak, de komplexeket nem képeztek [142].

Cameron és munkatársai 1,3-difoszfinít és 1,3-difoszfin ligandumokat

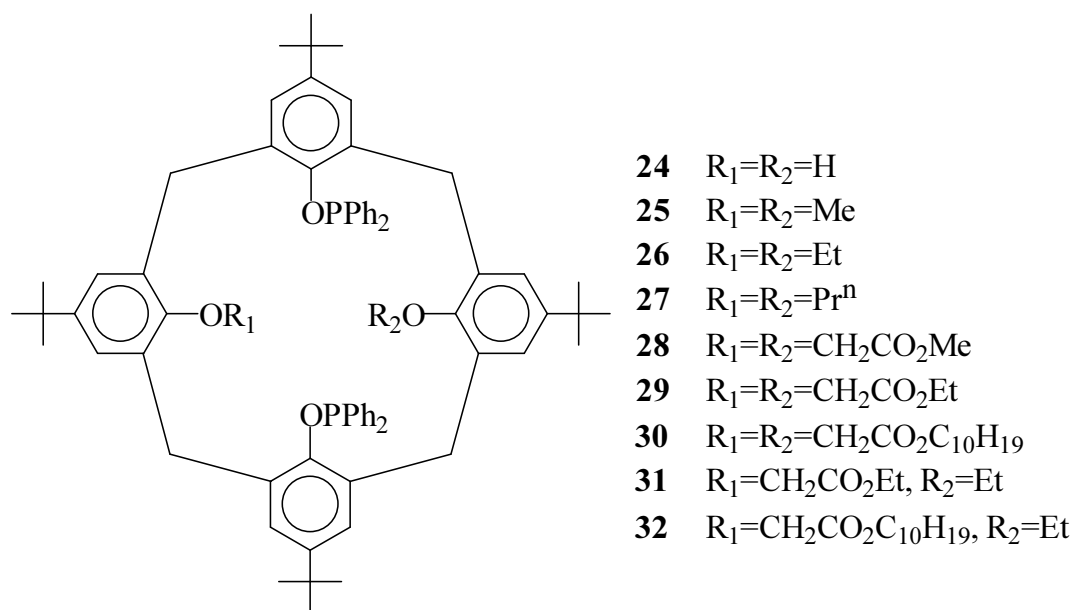
izoláltak (13. ábra), és koordinációs kémiájukat tanulmányozták Rh^{I} , Cu^{I} , ill. Pt^{II} átmenetifém-ionokkal [143]. A **22** ligandummal kétmagvú $\text{Rh}_2(\mathbf{22})(\text{COD})_2\text{Cl}_2$ komplexet, míg a mono-oxiddal ($\mathbf{22}(\text{O})$) egymagvú $\text{Rh}(\mathbf{22}(\text{O}))(\text{COD})\text{Cl}$ komplexet szintetizáltak, amelyek keletkezése azt bizonyította, hogy a ligandum egyfogú módon kapcsolódik a Rh^{I} ionhoz. Réz(I)-ionnal történő reakció esetében kétfogú koordinációt tapasztaltak. A **23** ligandum mind a Cu^{I} , mind a Pt^{II} ionokhoz kétfogú módon koordinálódott oly módon, hogy a foszforatomok a Pt^{II} központi atom körül *cis* elrendeződésben helyezkednek el.



13. ábra. Kalix[4]arén difoszfinít és difoszfin ligandumok

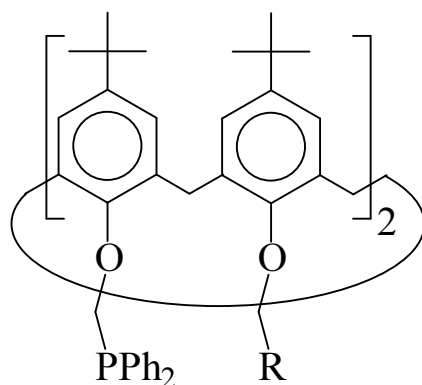
Francia kutatók egy nagyszabású program részeként [144] számos analóg di(alkoxi)-difoszfinít ligandumot preparáltak szelektíven, melyek oldatban kúp konformációban vannak (14. ábra) [145]. Azt tapasztalták, hogy a komplexképzés függ mind a kalixarén szubsztituensétől, mind a kiindulási komplex természetétől. A C_2 szimmetriatengellyel rendelkező difoszfinitek (**26**, **29**, **30**) $\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2$ prekúzzal való reakciója a következő képlettel leírható ciklooligomer komplexeket adta: $[\text{transz-PtCl}_2(\text{difoszfinít})]_4$, ahol a difoszfinít ligandumok két fém központi atom között hidakat képeznek. Az aszimmetrikusan helyettesített difoszfinít (**31**) és a $\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2$ reakciójában a $[\text{transz-PtCl}_2(\mathbf{31})]_2$ dimer keletkezett. A **32** difoszfinít és a $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ prekúzzal való reakciója az analóg $[\text{transz-PdCl}_2(\mathbf{32})]_2$ komplexet eredményezte. Két ekvivalens királis **30** difoszfinít,

két ekvivalens AgBF_4 és $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ reakciójában a *cisz*- $[\text{Rh}(\text{COD})(\mathbf{30})]\text{BF}_4$ kelátkomplex képződött.



14. ábra. Kalix[4]arén bisz-(difenil-foszfinit) ligandumok

Loeber és munkatársai a kalix[4]arén-bázisú foszfinitek mellett diészter-difoszfin [146] és diamid-difoszfin ligandumokat [147] is szintetizáltak (15. ábra). A **33**, ill. a **35** $\text{PtCl}_2(\text{COD})$, ill. $\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2$ prekursorokkal történő reakciójában a várt *cisz*- $\text{PtCl}_2(\text{L})$ kelátkomplexek ($\text{L}=\mathbf{33}$ és **35**) keletkeztek. Két ekvivalens **34**, ill. **35** reakciója két ekvivalens AgBF_4 -dal és $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2$ -vel, ill. $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ -vel kationos komplexeket adott: *cisz*- $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}\cdot\mathbf{34}]\text{BF}_4$, ill. *cisz*- $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}\cdot\mathbf{35}]\text{BF}_4$. Az előbbi ródium komplexet sztirol hidroformilezési reakciójában is tesztelték, és igen jó regioszelektivitás értékeket kaptak.



- 33** R = CONEt₂
34 R = (R)-CONHCHMePh
35 R = COOEt
36 R = CH₂OMe
37 R = PPh₂

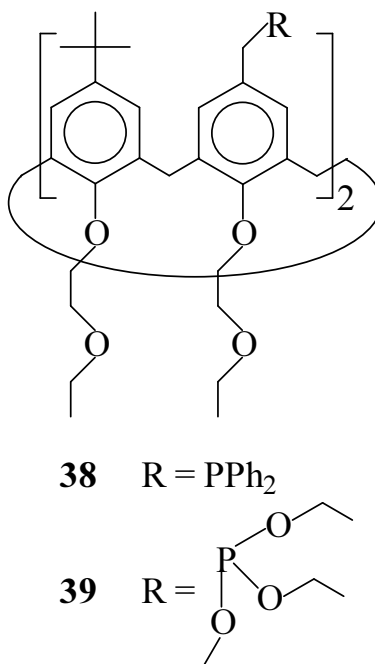
15. ábra. Kalix[4]arén foszfinok

Munkájukat későbbi publikációkban kiterjesztették platina hidridek [148], ill. Au és Ag koordinációs kémiájának vizsgálatára [149], melynek során Au(**33**)BF₄ és Ag(**33**)BF₄ ionos kelátkomplexeket állítottak elő. Az L=**33**, **34** és **36** ligandumok reakciója *transz*-[PtH(THF)(PPh₃)₂]BF₄-dal nagy hozammal a megfelelő [PtH(PPh₃)L]BF₄ ionos komplexeket eredményezte, amelyekben a PPh₃ és a hidrid ligandumok egymáshoz képest *transz* helyzetben vannak. Megállapították, hogy a fenti ligandumok és a *transz*-[PtH(Cl)(PPh₃)₂] reakciójának kimenetelét a ligandum R szubsztituensének bázikussága határozza meg.

Újabban tetraszubsztituált kalix[4]arének (**37** (15. ábra) [150], **21a** (12. ábra) [151]) reakcióit vizsgálták AuCl(tht)-nel (tht=tetrahidrotiofén), ill. AgBF₄-dal különböző molarányoknál [152]. Négymagvú ((AuCl)₄(**37**), (AuCl)₄(**21a**)), ill. kétmagvú ((AuCl)₂(**21a**), (Au₂(**37**))(PF₆)₂, (Ag₂(**37**))(BF₄)₂) komplexeket állítottak elő. A kétmagvú Au-komplexek esetén oldatban az Au atomoknak a donoratomok közötti gyors, intramolekuláris cseréjét (a kalixarén tengelye körüli rotációját) tapasztalták. Dieleman és munkatársai legfrissebb publikációjukban a tetrafoszfin (**37**) és az analóg tri-, ill. difoszfin koordinációs kémiáját hasonlították össze [153]. Izoláltak és karakterizáltak számos egymagvú Mo, Ru, Pt, homonukleáris kétmagvú Pt, hárommagvú Au és heteronukleáris Pt-Au komplexet.

Bagatin és munkatársai a kalix[4]arén felső peremére vitték be P^{III} donoratomokat (16. ábra) [154]. A **38** reakciója két ekvivalens AuCl(tht)-nel és [RhCl(NBD)]₂-nel a megfelelő kétmagvú komplexeket eredményezte:

(AuCl)₂(**38**), ill. [RhCl(NBD)]₂(**38**). A ródium komplex NEt₃ jelenlétében katalizálta a sztirol hidroformilezési reakcióját, és erőteljes szelektivitást mutatott az elágazó láncú aldehid képződésének irányában (91 %). A difoszfít (**39**) alkalmas volt kelátképzésre: a [(**39**){Pd(η³-MeC₃H₄)}]BF₄ ionos komplexet kapták.



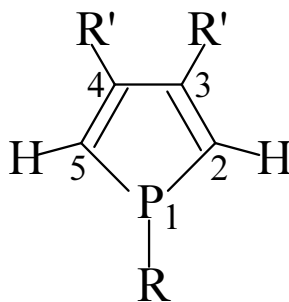
16. ábra. P^{III} donortomok a kalixarének felső peremén

Malone és munkatársai kalix[n]arén (n=4,6,8) foszfin-oxid származékokat [kalix-(OCH₂CH₂P(O)Ph₂)_n] szintetizáltak, és sikeresen alkalmazták lantanoida és aktinoida kationok (Eu^{III}, Th^{IV}, Pu^{IV} és Am^{IV}) nukleáris hulladékból való extrakciójára [155].

1.3. A foszfolok

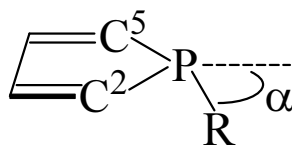
Az öttagú foszfortartalmú heterociklusok jellegzetes képviselői a foszfolok [156]. Ezekről a ligandumoktól azt várjuk, hogy komplexekben az átmenetifém központi atomnak különleges tulajdonságokat kölcsönöznek, ami megkülönbözteti őket a tercier foszfinok komplexeitől.

Chesnut és Quin elméleti számításokat publikált [157], amelyben leírták, hogy a foszforatom geometriája határozza meg a foszfolgyűrű (17. ábra) elektrondelokalizációjának mértékét és a ^{31}P NMR kémiai eltolódásokat. Ezek és más számítások [158] azt feltételezik, hogy a delokalizáció annál nagyobb mértékű, minél planárisabb a foszfor, és nagyon kis mértékű, ha a foszfor sp^3 karakterű. A planáris forma energiája 25,8 kcal/mól-lal nagyobb [157]. A foszfolokban az elektronok kismértékű delokalizációját (gyengén aromás jellegét) fizikai és kémiai tulajdonságaik bizonyítják [159, 160].



17. ábra. A foszfolgyűrű atomjainak számozása

A foszfolokban a foszforatom planaritásának jellemzésére egy szöget (α) definiáltak (18. ábra), ami megmutatja, hogy a P-szubsztituens mennyivel van a foszfolgyűrű $\text{C}_2\text{-P-C}_5$ atomok által meghatározott síkja alatt. A PM3 félempirikus számítások szerint (Spartan 3.1 program, Wavefunction Inc.) az 1-benzil-foszfolra ez az α szög $66,5^\circ$. A röntgendiffrakciós elemzés megerősíti ezen számítások helyességét, mert erre a szögre közel azonos értéket adott: $66,9^\circ$.



18. ábra. A foszforatom planaritásának jellemzésére bevezetett α szög

A foszforatom planáris jellegének stabilizálásához az elektronok delokalizációja nem elegendő a foszforatom inverziós energiagátjának legyőzéséhez. Ennek az az eredménye, hogy a foszfolok foszforatomja alapállapotban sp^3 jellegű, de inverziós energiagátja nagymértékben lecsökken. Alapállapotban a foszfor magános elektronpárja és a dién rendszer π -orbitáljai között alig van átfedés, ezért a foszfolok rendelkeznek mind a foszfinok, mind a diének tulajdonságaival. Ez a kismértékű kölcsönhatás viszont hatással van a foszforatom bázikusságára. Megállapították, hogy a foszfolok bázikussága nagymértékben függ a foszfolgyűrű szubsztituenseinek jellegétől [161]. Ha a magános elektronpár delokalizálódik, mint pl. az 1-alkil- és 1-aril-foszfolok esetében, akkor a foszfol gyenge bázis lesz, és nehezen koordinálódik az átmenetifémekhez. Másfelől a dién rendszer jelenléte lehetőséget ad átmenetifém- π -komplexek képződésére, de ezzel a kölcsönhatással a továbbiakban nem kívánok foglalkozni.

Bird az ötagú heterociklusok aromás jellegének meghatározására egy új indexet vezetett be, ami a kötésrendek statisztikai kiértékelésén alapul [162]. A kötésrendeket a kísérletileg meghatározott kötéstávolságokból számította ki. Az 1-benzil-foszfolra kapott Bird index 35,5, ugyanakkor a furáné 43, a pirrolé 59, míg a tioféné 66.

1.3.1. A foszfolok koordinációs kémiája

Santini és munkatársai $LM(CO)_5$ és *cisz*- $L_2M(CO)_4$ (ahol L =foszfol, M =Cr, Mo és W) típusú komplexeket preparáltak [163]. Wilkes és munkatársai számos foszfol-ruténium komplexet állítottak elő és karakterizáltak [164].

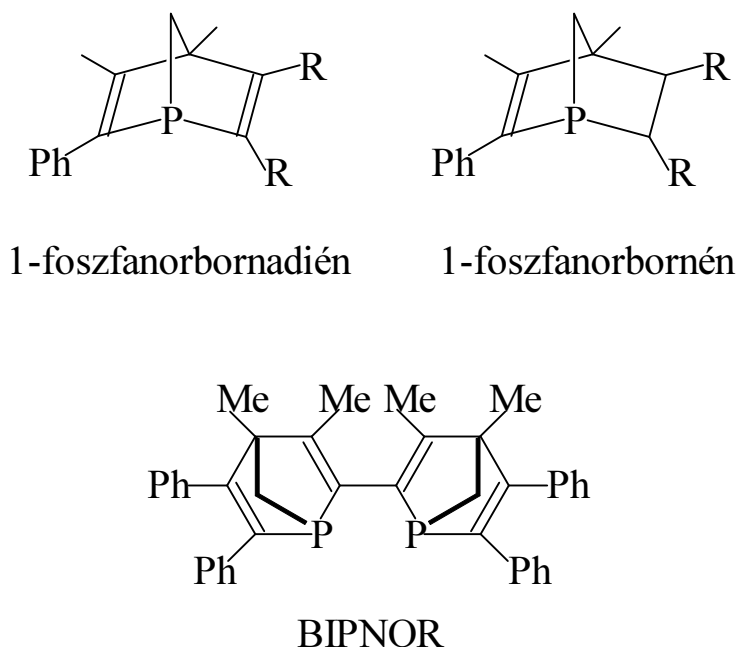
A foszfolok Pt és Pd komplexeit széles körben tanulmányozták ^{31}P NMR spektroszkópia segítségével. Nelson és munkatársai L_2PdX_2 típusú sík négyzetes komplexeket izoláltak [165, 166], és néhány komplex oldatbeli spontán *cisz*↔*transz* izomerizációjának mechanizmusát vizsgálták [167]. Kojima és munkatársai a 3,4-dimetil-1-fenilfoszfol (DMPP) és dimerje, a 3,3'-4,4'-tetrametil-1,1'-difenil-2,2'-bifoszfol (BIDMPP) ionos, sík négyzetes Pd(II)-komplexeit $((\text{Pd}(\text{DMPP})_4)(\text{BF}_4)_2, (\text{Pd}(\text{BIDMPP})(\text{DMPP})_2)(\text{BF}_4)_2, \text{ ill. } (\text{Pd}(\text{BIDMPP})_2)(\text{BF}_4)_2)$ szintetizálták [168, 169].

MacDougall és munkatársai egy sor 1-R-3,4-dimetil-foszfol származék L_2PtX_2 (ahol R = CH_3 , *n*- C_4H_9 , *t*- C_4H_9 , C_6H_5 , $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, X= Cl^- , Br^- , I^-) típusú komplexét izolálták és karakterizálták [170]. Kiderült, hogy a legtöbb komplex oldatban és szilárd halmazállapotban a *cisz* geometriát veszi fel. Változtatható hőmérsékletű ^{31}P és ^{195}Pt NMR spektroszkópia segítségével tanulmányozták a *cisz/transz* izomerizációban fontos szerepet játszó $\text{L}_2\text{PtX}_2 + \text{L} \leftrightarrow \text{L}_3\text{PtX}_2$ egyensúlyi folyamatot. Az L_3PtX_2 típusú komplexeket oldatban csak 260 K alatt tudták detektálni. Megállapították, hogy az L_3PtX_2 komplexek termodinamikai stabilitása és flexibilitása függ a ligandum térkitöltésétől: minél kisebb a ligandum, annál stabilisabb, ill. kevésbé „merev” a komplex. Az L_2PtCl_2 komplexeket SnCl_2 -dal reagáltatták, és kimutatták, hogy a képződött Pt-SnCl₃ speciesek (*cisz*- és *transz*- $\text{L}_2\text{Pt}(\text{SnCl}_3)\text{Cl}$, *transz*- $\text{L}_2\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_2$) csak oldatban figyelhetők meg [171]. A röntgenkristallográfiás elemzés alapján az L_3PtX_2 típusú komplexek szerkezete tetragonális piramisos, amelyben a halogén „apikális” pozícióban van [172].

Savignac és munkatársai a 3,4-dimetil-1-fenilfoszfol réz(I) és ezüst(I) L_nMCl (n=1-3) típusú, ill. L_2HgCl_2 komplexeit szintetizálták és elemezték [173]. Általában megállapítható, hogy az eddig vizsgált monofoszfínok és monofoszfolok a különböző átmenetifémekhez hasonló módon koordinálódnak [170, 174].

A monofoszfolok néhány kobalt [175], ill. ródium komplexét [176, 177] olefinek hidroformilezési reakcióiban tesztelték. A foszfolokból könnyen preparálható 1-foszfánorbornadién (19. ábra) ródium komplexe nagyon jó katalizátornak bizonyult hidroformilezési reakciókban [178, 179]. A BIPNOR

(2,2'-bisz-1-foszfánorbornadién, 19. ábra) ródium és ruténium komplexei hatékonyak bizonyultak a C=C és a C=O kettős kötés aszimmetrikus hidrogénezésében [180].



19. ábra. Foszfánorbornén és foszfánorbornadién származékok

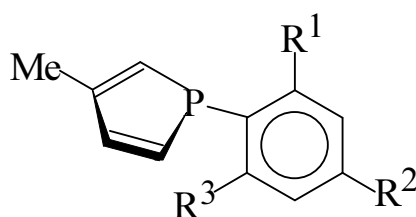
A kelátképző difoszfolok is egyre fontosabb szerepet játszanak az aszimmetrikus katalízisben [2, 3, 4, 5]. Többen is szintetizáltak olyan optikailag aktív kelátképző ligandumokat, amelyekben egy királis szénvázhoz dibenzofoszfolil [27, 181-183], ill. binaftofoszfolil [24, 184, 185] molekuláreszletek kapcsolódnak, és ezeket a vegyületeket aszimmetrikus karbonilezési (pl. enantioszelektív platina-katalizált hidroformilezési) reakciókban használták. Általánosságban megállapítható, hogy a difoszfínok és a difoszfolok koordinációs kémiája jelentősen különbözik [24, 25].

Mathey és munkatársai Cr(0), Mo(0) és W(0) karbonil-komplexek koordinációs szférájában foszfolok intramolekuláris [2+2] és [4+2] fotodimerizációját publikálták [163]. Azt találták, hogy az elsődlegesen képződő [2+2] termék hő hatására történő átrendeződése a [4+2] cikloaddíciós terméket eredményezi. Újabban Ji és munkatársai egy sor $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{DMPP})_2\text{L}]\text{PF}_6$ komplexet (L = CH₃CN, PPh₃, CO, P(OCH₃)₃) preparálták, és hasonló

megfigyeléseket tettek [186]. Abban az esetben, ha az L ligandum jó π -akceptor, akkor fény hatására a koordinált foszfol [2+2] fotodimerizációt szenved, amit [4+2] dimerizáció kísér. A [2+2] és a [4+2] cikloaddíciós termékek képződésének arányát az L ligandum térkitöltése határozza meg. Maitra és munkatársai sztereoszelektív [4+2] cikloaddíciós reakciókat hajtottak végre tercier foszfinok, foszfolok és arzinok molibdén-karbonil komplexei (pl. $(\text{Ph}_2\text{E-}trans\text{-CH}_2\text{CH=CHCH}_3)\text{Mo(CO)}_5$, (E=P, As)), ill. DMPP között [187]. Így konformációs szempontból merev, kétfogú, 1-foszfanorbornén (19. ábra) gyűrűt tartalmazó ligandumokat kaptak.

1.3.2. Csökkentett sp^3 karakterű foszforatomot tartalmazó foszfolok

Keglevich és munkatársai olyan foszfolokat szintetizáltak, amelyekben nagy térkitöltésű csoportok kapcsolódnak a molekulához: 1-(2,4,6-tri-*izo*-propil)-3-metil-foszfol (**40** [188]), 1-(2,4,6-tri-*terc*-butil-fenil)-3-metil-foszfol (**41** [189]), 1-(2,4-di-*terc*-Bu-6-metil-fenil)-3-metil-foszfol (**42** [190]). Ez a foszforatom sp^3 karakterének csökkenését, ezáltal az elektrondelokalizáció növekedését okozza (20. ábra).



- 40** $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{R}^3=i\text{-Pr}$
41 $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{R}^3=t\text{-Bu}$
42 $\text{R}^1=\text{R}^2=t\text{-Bu}$ $\text{R}^3=\text{Me}$

20. ábra. Csökkentett sp^3 karakterű foszforatomot tartalmazó foszfolok

Az aszimmetrikusan szubsztituált fenilgyűrűt tartalmazó foszfol (**42**) esetében két konformer lehetséges. A molekulamodellezés és az NMR spektroszkópia eredményei alapján a kisebb energiájú konformációban a foszfol- és a fenilgyűrűk síkjai egymásra megközelítőleg merőlegesek, a 2-*terc*-butil csoport a foszfor magános elektronpárjához képest *syn* pozícióban, míg a 6-metil csoport a foszfolgyűrű alatt helyezkedik el. A hőmérsékletfüggő NMR spektrumok nem változtak 100 °C-ig, ami azt mutatja, hogy a rotációs (inverziós) energiáját jelentős mértékű. A fotoelektron spektrumban a foszfor magános elektronpárjának ionizációs energiája 7,9 eV (a foszfolokra eddig mért legkisebb érték [191]), ami kísérleti bizonyíték az elektrondelokalizációra. A foszfol oxidja spontán Diels-Alder dimerré alakult, ezt Cl₃SiH-nal redukálták, így a megfelelő difoszfit kapták.

A **40** esetében a röntgendiffrakciós analízis szerint a fenilgyűrű *ipso* szénatomja 58°-os szöget zár be a foszfolgyűrű C₂-P-C₅ atomok által meghatározott síkjával. Ez a foszforatom csökkentett sp³ karakterét bizonyítja. Szilárd halmazállapotban a foszfol- és a fenilgyűrű síkjai egymásra merőlegesek, de oldatban az NMR vizsgálatok azt mutatták, hogy a fenilgyűrű két éle, csakúgy, mint a 2,6-izopropil csoportok ekvivalensek. Ez azt jelenti, hogy az *izo*-propil csoportok nem gátolják meg a P-C kötés körüli rotációt, ill. a foszforatom inverzióját, tehát a rotációs (inverziós) energiáját kisebb, mint a **42** esetében. A **40** foszfolszármazékra meghatározták a Bird-indexet, és valamivel nagyobb értéket (40,4) kaptak, mint az 1-benzil-foszfolra számolt érték (35,5) [162]. A foszfol-oxid dimerjét ebben az esetben is kipreparálták.

A **41** esetében a röntgenkristallográfiás vizsgálatok alapján megállapították, hogy a foszforatom sp³ karaktere drasztikusan lecsökkent, a fenilgyűrű *ipso* szénatomja 45,9°-os szöget zár be a foszfolgyűrű C₂-P-C₅ atomok által meghatározott síkjával. A ¹³C NMR mérések szerint a szobahőmérsékleten felvett konformációban a foszfol- és a fenilgyűrűk síkjai egymásra merőlegesek. A nagymértékű elektrondelokalizáció a C₃-C₄ kötéstávolság erőteljes csökkenését okozza. A Bird-index (56,5) majdnem megegyezik a pirroléval (59). Ezek alapján ez az első foszfolszármazék, amit besorolhatunk az aromás öttagú heterociklusok családjába. A foszfolok esetében még nem figyeltek meg elektrofil szubsztitúciós reakciót, de ebben az esetben

sikeresen hajtottak végre Friedel-Crafts acilezést acetyl-kloriddal alumínium-klorid jelenlétében. Ez is bizonyítja a jelentős mértékű elektrondelokalizációt, ami viszont csökkenti a foszfor oxidációs reakcióban való reakcióképességét. Azt találták, hogy a **41** nehezen oxidálódik, ami nem teszi szükségessé a vegyület inert atmoszférában való kezelését, másfelől ez a stabilitás szterikus okokra (*tert*-butil csoportok jelenléte) is visszavezethető [192].

2. Célkitűzés

Doktori munkám alapvető célja az átmenetifém-katalizált homogénkatalitikus karbonilezési reakciók szelektivitás értékeinek további javítása. Ennek érdekében új kalixarén- és foszfol-bázisú foszfortartalmú komplexeket szintetizáltam. Céljaim a következő pontokban foglalhatók össze:

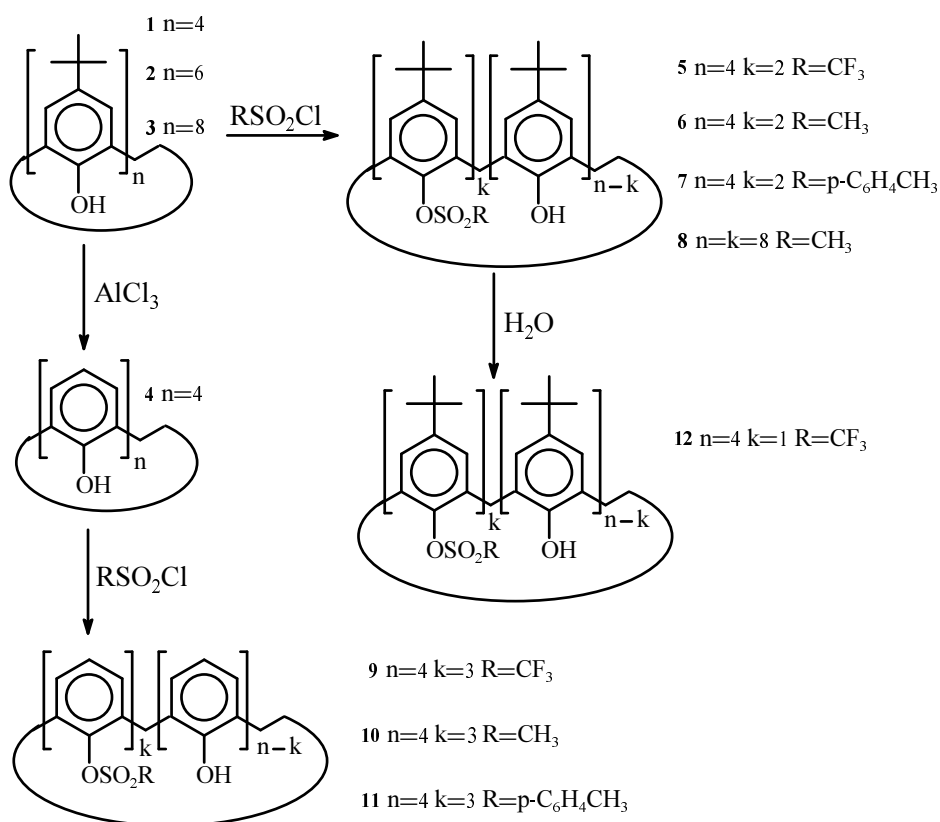
1. A *p-terc*-Bu-kalix[n]arének átalakítása a „jó kilépő” funkció csoportokkal rendelkező szulfonátokká.
 - a) Különböző szubsztitúciós fokú kalixarén észtereket (mezilátokat, triflátokat, ill. tozilátokat) eredményező, szelektív reakciók végrehajtása.
 - b) Az izolált származékok konformációjának meghatározása NMR spektroszkópia segítségével.
 - c) A meghatározott konformerek termodinamikai stabilitásának vizsgálata.
2. Foszfortartalmú kalixarén-bázisú ligandumok előállítása.
 - a) A ligandumok átmenetifémekkel (platinával, palládiummal, ill. ródiummal) való koordinációs kémiájának vizsgálata.
 - b) A komplexek izolálása és karakterizálása.
3. Csökkentett sp^3 karakterű foszfolok platinával és ródiummal való komplexkémiájának vizsgálata.
4. A kalixarén-, ill. foszfol-bázisú ligandumok átmenetifém komplexei katalitikus jellemzőinek vizsgálata sztirol hidroformilezési, ill. hidroalkoxikarbonilezési reakcióiban.

3. Kísérleti rész

3.1. Kalixarén-vázak ligandumok és komplexeik előállítása

3.1.1. Kalixarén-vázak észterek előállítása

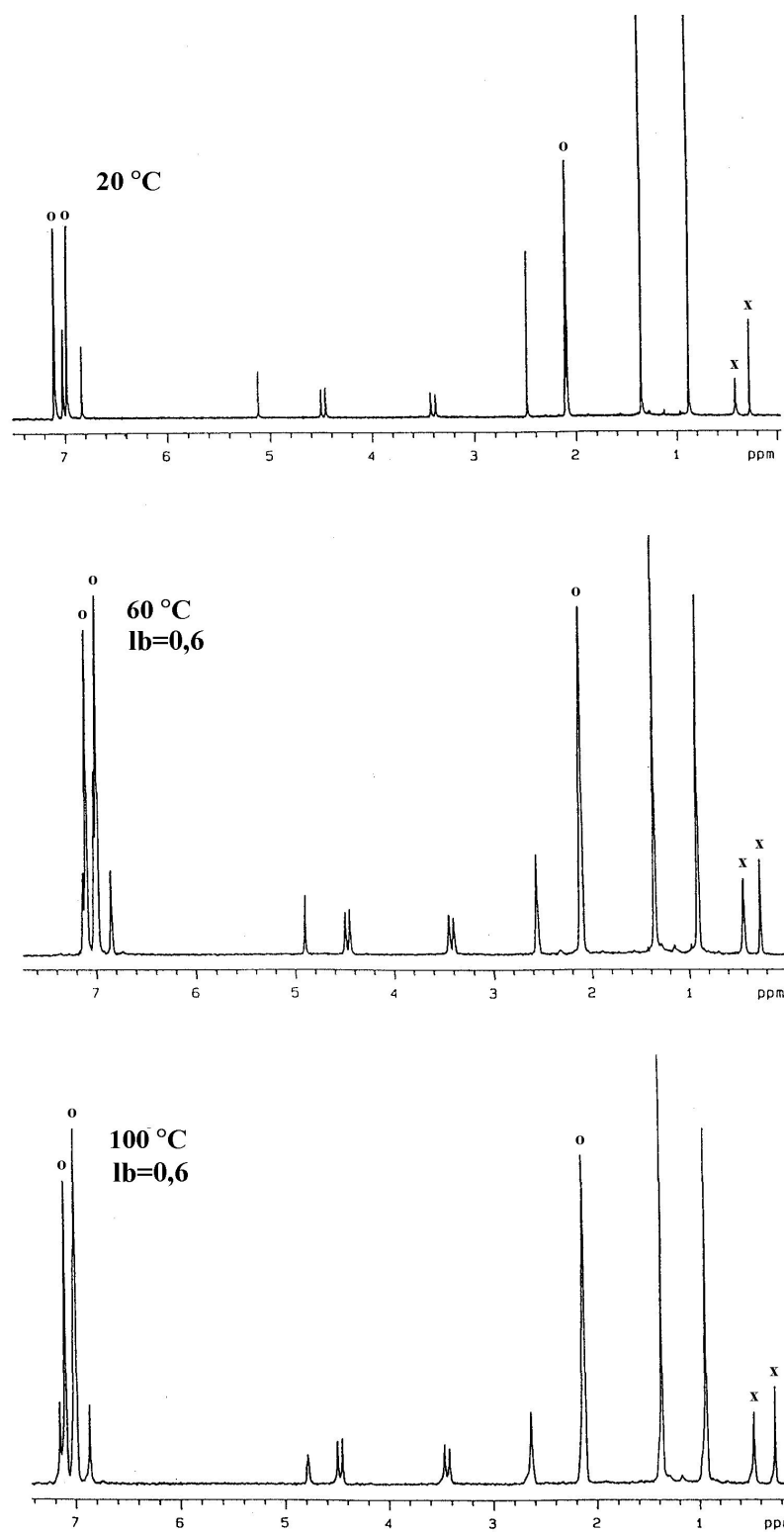
Munkám első részében megkíséreltem a különböző számú ($n=4, 6, 8$) 4-*t*-butil-fenolt tartalmazó kalixaréneket olyan észterekké alakítani, amelyek egyrészt lehetőséget biztosítanak a konformerek tanulmányozására, másrészt gyakorlati jelentőségű kiindulási anyagként szolgálhatnak egyes szintetikus reakciókban. Választásom a szulfonátokra esett, mivel „jó kilépő” funkciós csoportjainak köszönhetően a szintetikus szerves kémiában fontos szubsztrátumok [193]. Különösen az aril- és enol-triflátokat használják előszeretettel a különböző kapcsolási reakciókban [194]. Ennek ellenére a szakirodalomban alig van példa kalixarén szulfonátok szintézisére [195], melyek pedig kulcsfontosságú intermedierek lehetnek a kalixarének alsó peremének funkcionálásában.



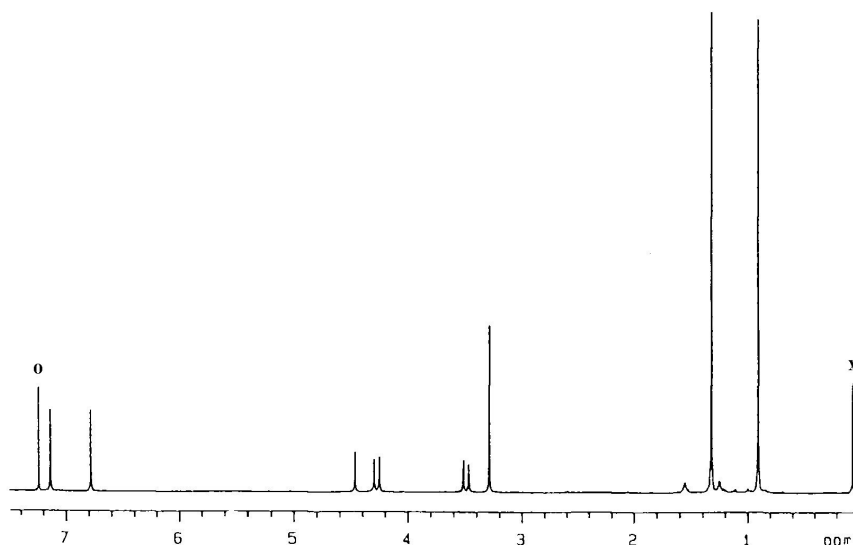
1. ábra. A kalixarén szulfonátok szintézise

A *p-terc*-Bu-kalix[4]arént trifluor-metán-szulfonsavanhidriddel, metán-szulfonsavkloriddal, ill. toluol-4-szulfonsavkloriddal reagáltatva valamennyi esetben főtermékként, nagy izolált hozammal – 85, 65, ill. 80 %-ban – keletkezett a megfelelő diészter (1. ábra). Az NMR vizsgálatok bebizonyították, hogy a szinte kizárólagosan képződött komponensek a korábban leírt [89, 196] ún. „pinched cone” konformerben rögzülnek. A dimezilát (**6**) 20 °C-on felvett ^1H NMR spektrumában (3. ábra) a benziles metilén protonok egy jól definiált dublett párként jelennek meg 4,29, ill. 3,51 ppm-nél. Az aromásgyűrű és a *terc*-butil csoport metil protonjai szingulett párokként jelentkeznek 7,15 és 6,80, ill. 1,33 és 0,92 ppm kémiai eltolódás értékeknél. A két ekvivalens CH_3SO_3 csoport egyetlen szingulettet ad 3,30 ppm-nél. Mind a ^{13}C , mind az ^1H NMR spektrumok a molekulák oldatbeli C_2 szimmetriáját mutatják. A CDCl_3 -ban végzett ^1H - ^1H NOE kísérletek egyrészt bizonyítják két szomszédos gyűrű aromás protonjainak és a *terc*-butil csoportok metil protonjainak térbeli közelségét. Másrészt az ekvatoriális helyzetű metilén protonok és az aromás protonok között mérhető pozitív NOE hatás, ill. annak hiánya az axiális helyzetű metilén protonok és az aromás protonok között a molekula kúp konformációjára utalnak. A kiindulási *p-terc*-Bu-kalix[4]arénre jellemző különösen erős körkörös hidrogénhid kötések [197] hiányára következtethetünk a fenolos OH csoportok jelének ^1H NMR-ben megfigyelhető alacsonyabb frekvenciák felé való eltolódásából. A kémiai eltolódások 10,2 ppm-ről 4,12 (**5** származék), 4,49 (**6** származék), ill. 4,52 ppm-re (**7** származék) változtak. Ugyanakkor a fenolos OH csoportok vegyértékrezgései az IR spektrumban magasabb frekvenciák felé mozdultak: 3164 cm^{-1} -ről 3580 (**5** származék), 3525 (**6** származék), ill. 3575 cm^{-1} -re (**7** származék).

A különböző hőmérsékleteken d_8 -toluolban mért NMR spektrumok (2. ábra) a „pinched cone” konformer nem várt nagyfokú stabilitását mutatják. A benziles metilén protonok – a konformációs mozgások indikátorai – dublett párja szobahőmérsékleten szokatlanul éles jeleket ad. A mérés hőmérsékletét d_8 -toluol oldószerben 100 °C-ra emelve nem tapasztaltam jelentős változásokat sem a CH_2 jelek alakjában, ill. a kémiai eltolódásokban, sem a csatolási állandókban. A leírt konformációs stabilitást megfigyeltem mind a három analóg vegyület (ditriflát, dimezilát, ditozilát) esetében.



2. ábra. A dimezilát származék (6) ^1H NMR spektrumai d_8 -toluolban 20 °C, 60 °C és 100 °C hőmérsékleteken (két esetben exponenciális súlyzófüggvényt alkalmaztam, melynek időállandója $lb=0,6$). Az **o** az oldószer jeleit, míg az **x** a szennyező komponenseket jelöli



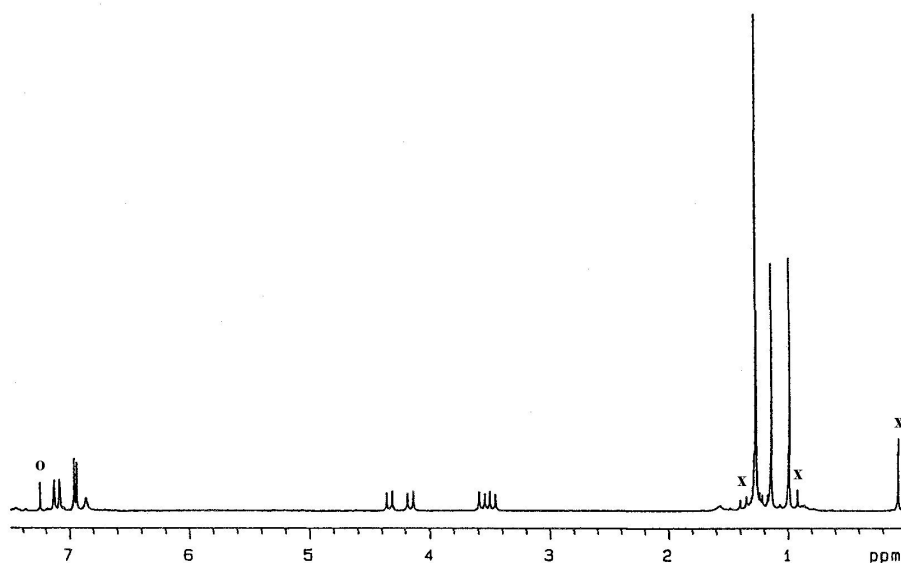
3. ábra. A dimezilát származék (**6**) ^1H NMR spektruma CDCl_3 -ban 20 °C-on. Az **o** az oldószer jelét, míg az **x** a szennyező komponenst jelöli

A reakcióelegy kromatográfiás elválasztása után elvégzett NMR és FAB-MS vizsgálatok alapján meghatároztam a minor komponenseket is. A ditriflát és a dimezilát „pinched cone” konformerje mellett részleges kúp konformer (**5a**, **6a**) (két dublett pár a CH_2 protonokra és 1:1:2 intenzitásarányú jelek a *tert*-butil csoportokra), ill. triészter (**5b**, **6b**) is keletkezett. A dítózilát esetében teljesen szelektív reakciót tapasztaltam a „pinched cone” konformer képződésének irányában. A reakcióelegyek ^1H NMR-rel meghatározott tipikus összetétele a következő:

$\text{R}=\text{CF}_3$	94-96% (5)	1-3% (5a)	2-3% (5b)
$\text{R}=\text{CH}_3$	71-75% (6)	10-12% (6a)	15-17% (6b)

A trifluor-metán-szulfonsavanhidrid (metán-szulfonsavklorid, ill. toluol-4-szulfonsavklorid) és a *p-tert*-Bu-kalix[4]arén molarányát 2/1-ről 20/1-re növeltem, ennek ellenére sem a reakcióelegyek összetétele, sem az izolált hozamok nem változtak jelentős mértékben.

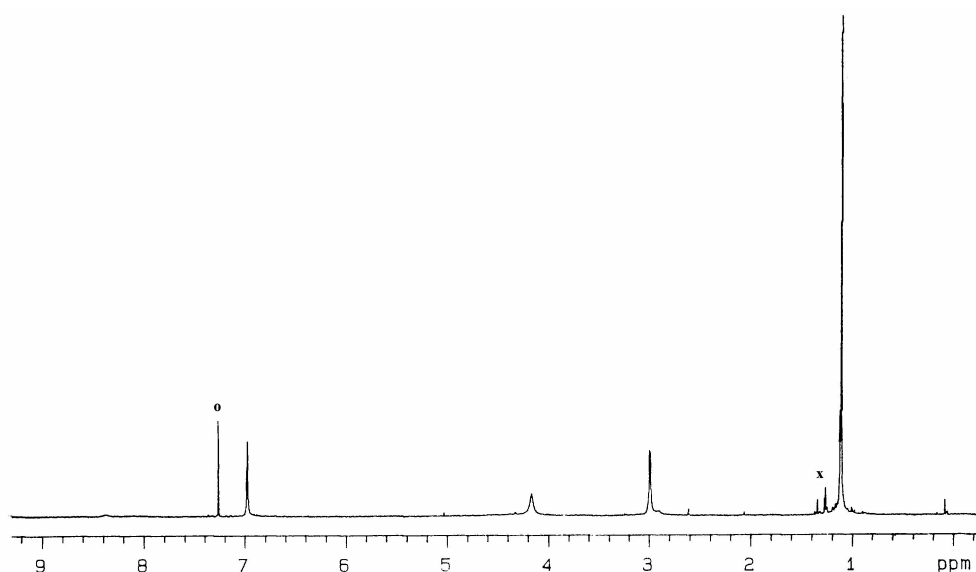
A ditriflátból $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, vagy más $\text{Pd}(0)$ katalizátorok jelenlétében szelektív hidrolízissel monotriflátot (**12**) állítottam elő (4. ábra), melynek kúp konformációját ^1H - ^1H NOE kísérletek segítségével állapítottam meg.



4. ábra. A monotriflát (**12**) ^1H NMR spektruma CDCl_3 -ban $20\text{ }^\circ\text{C}$ -on. Az **o** az oldószer jelét, míg az **x** a szennyező komponenseket jelöli

A *p-terc*-Bu-kalix[6]arén szulfonát észtereinek szelektív szintézisére irányuló kísérletek nem bizonyultak sikeresnek, bár a szulfonáló ágens és a szubsztrátum molarányát széles tartományban (1/1 és 30/1 között) változtattam. A különböző szubsztitúciós fokú észterek elegye olyan komplex ^1H NMR spektrumot szolgáltatott, hogy FAB-MS segítségével csak kvalitatív analízist végezhettem. Ezek a vizsgálatok azt mutatták, hogy a fent említett reagensekkel, azonos szulfonáló ágens/kalix[6]arén molarány esetén különböző szubsztitúciós fokú triflátok és tozilátok ($k=2, 3, 4, 5$), ill. mezilátok ($k=4, 5, 6$) keveréke képződött.

A *p-terc*-Bu-kalix[8]arén trifluor-metán-szulfonsavanhidriddel és toluol-4-szulfonsavkloriddal végzett észterezése szintén összetett reakcióelegyet eredményezett az alkalmazott nagy szulfonáló ágens felesleg ellenére. Metán-szulfonsavklorid/kalix[8]arén=24 molaránynál viszont a szubsztrátum teljes konverziója végbement, a keletkezett oktamezilátot (**8**) izoláltam és karakterizáltam (5. ábra).



5. ábra. Az oktamezilát (**8**) ^1H NMR spektruma CDCl_3 -ban 20 °C-on. Az **o** az oldószer jelét, míg az **x** a szennyező komponenst jelöli

A *p-terc*-Bu-kalix[4]arén felső peremének dezalkilezése a „klasszikus” kalix[4]arént (**4**) eredményezi, ami a szterikus hatások megváltozása miatt sokkal kevésbé rögzült kúp konformációban [198]. Ellentétben a *p-terc*-Bu-kalix[4]arén észterezésénél tapasztaltakkal, a reakció nem állt meg a diészter képződésénél, a reakcióelegyből a triésztereket – főtermékként – valamennyi esetben izoláltam.

Teljes észteresítést viszont csak a kalixarén alsó peremén legkisebb térkitöltéssel rendelkező meziloxi-csoport bevitele esetén tudtam elérni. A szubsztituensek hiánya a kalixarén felső peremén lehetővé teszi a fenilgyűrűk, a váz szabadabb mozgását. Ez azt jelenti, hogy a kalixarén felső pereme a „molekuláris kosár” belseje felé orientálódhat, ugyanakkor az alsó perem ezzel ellentétesen, kifelé fordulhat. Ennek pedig az OH csoportok nagyobb fokú átalakítása lehet a következménye. A reakcióelegyek ^1H NMR-rel meghatározott tipikus összetétele a következő:

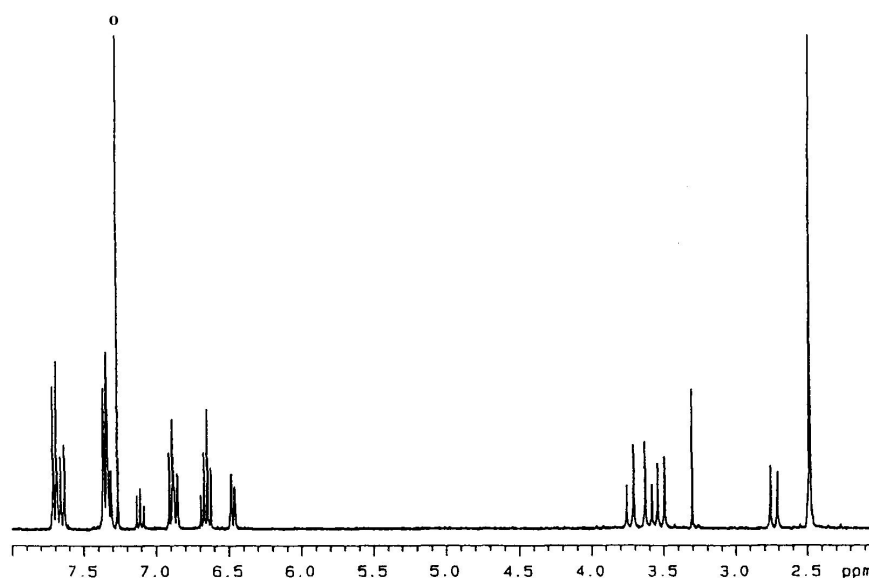
	diészter	triészter	tetraészter
$\text{R}=\text{CF}_3$	14-15% (9a)	84-86% (9)	–
$\text{R}=\text{CH}_3$	10-11% (10a)	58-60% (10)	29-31% (10b)
$\text{R}=4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$	–	98-100% (11)	–

A főtermékként szolgáló triészterek konformációját különböző NMR technikák segítségével valamennyi esetben meghatároztam. Annak ellenére, hogy a karakterisztikus CH₂ protonok ¹H NMR-ben tritozilát (**11**) esetén két pár dublettet (AX spinrendszer: δ=2,71 és 3,50 ppm, J=14,5 Hz; AB spinrendszer: δ=3,58 és 3,71 ppm, J=14,4 Hz; 6. ábra), míg tritriflát (**9**) esetén egy pár dublettet és egy szingulettet (AX spinrendszer: δ=3,45 és 3,92 ppm, J=14,5 Hz, ill. 4,30 ppm; 7. ábra) adnak, mindkét vegyület részleges kúp konformációban van, csakúgy mint a trimezilát (**10**).

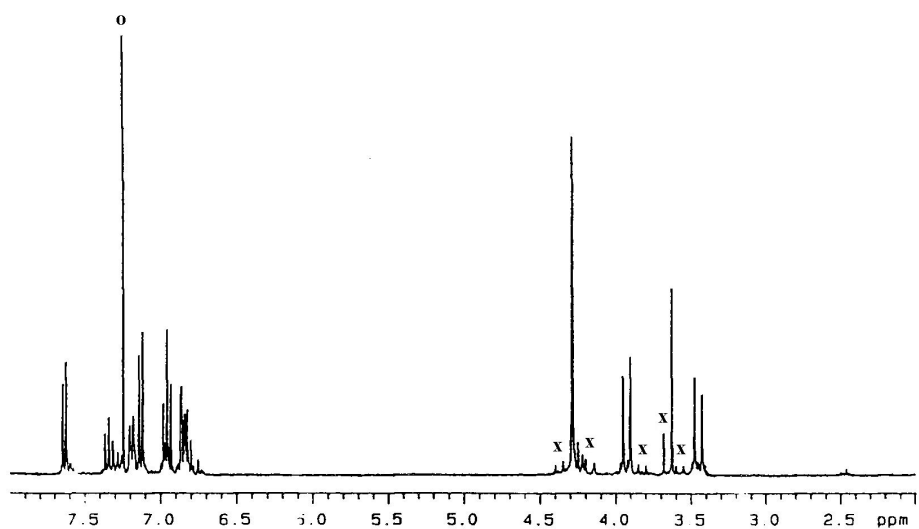
Az ¹H-¹H NOE vizsgálatok pontos kiértékeléséhez szükséges az ¹H NMR spektrum jeleinek egyértelmű hozzárendelése. Ebben nagy segítséget jelent a spin-spin skaláris csatolások felderítésére szolgáló COSY technika. A módszer hasznossága a **11** származék esetében különösen a jelekben igen gazdag aromás tartomány protonjainak hozzárendelésében mutatkozott meg (9. ábra). A COSY spektrumban látható, hogy a 6,45, 6,62, ill. 6,85 ppm-nél lévő jelek csatolnak egymással, és a molekula szimmetriájából az következik, hogy ezeket a B, ill. D jelű gyűrűk (8. ábra) aromás protonjai adják. A jelek ¹H NMR spektrumban megfigyelhető finomszerkezete, ill. multiplicitása lehetővé tette a csatolási állandók pontos meghatározását, és a protonok további megkülönböztetését. Hasonló megfontolások és az árnyékolási hatások alapján rendelttem az A jelű gyűrűhöz a 6,65 és 6,88 ppm-nél, ill. a C jelű gyűrűhöz a 7,09 és 7,33 ppm-nél található rezonanciákat.

A **9** származék térbeli szerkezetét ¹H-¹H NOE mérések segítségével igazoltam (8., 10. ábra). A 3,45 ppm-nél lévő ekvatoriális helyzetű metilén protont besugározva az **a** és **b** átmeneteknek megfelelő jelnövekedéseket tapasztaltam 6,85, ill. 7,12 ppm-nél. Ugyanakkor az axiális helyzetű metilén proton (3,92 ppm) telítésére csak a fenolos OH csoport protonja (3,62 ppm) „válaszolt” (**c** átmenet). Ezek a megfigyelések azt mutatták, hogy az A gyűrű és a B, ill. D jelű gyűrűk egymáshoz képest *syn* helyzetben vannak. A B, ill. a D gyűrűk 7,18 ppm-nél jelentkező aromás protonjainak besugárzása a **d** átmenet szerint az ekvatoriális metilén protonok jelén (4,30 ppm) okozott növekedést. Ugyanakkor a C gyűrű aromás protonjainak (7,64 ppm) és az axiális helyzetű metilén protonok (4,30 ppm) térbeli közelsége is nyilvánvaló az **e** átmenet szerint. Ezek alapján megállapítást nyert, hogy a középső észter funkciós csoportot tartalmazó (C jelű)

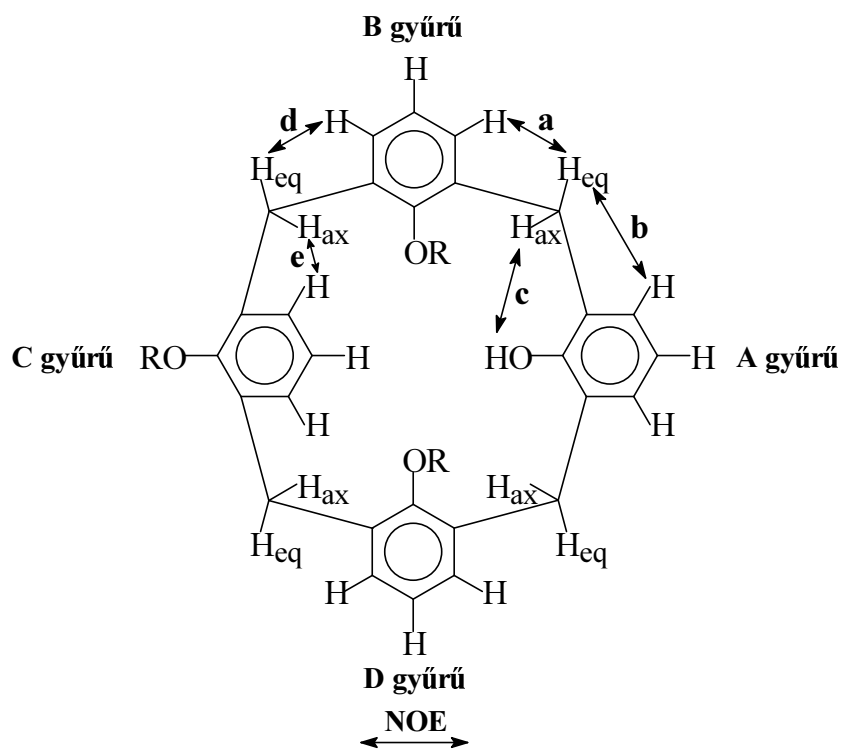
gyűrűn következett be az inverzió (8. ábra), nyilván sztérikus okokból. A részleges kúp konformer létét megerősítik a benziles metilén szénatomokra kapott ^{13}C NMR adatok, melyek megfelelnek Prado és munkatársai [67] által javasolt egyszerű szabálynak: 31,03 és 36,18 ppm a tritriplát esetén, ill. 30,95 és 35,45 ppm a tritozilát esetén.



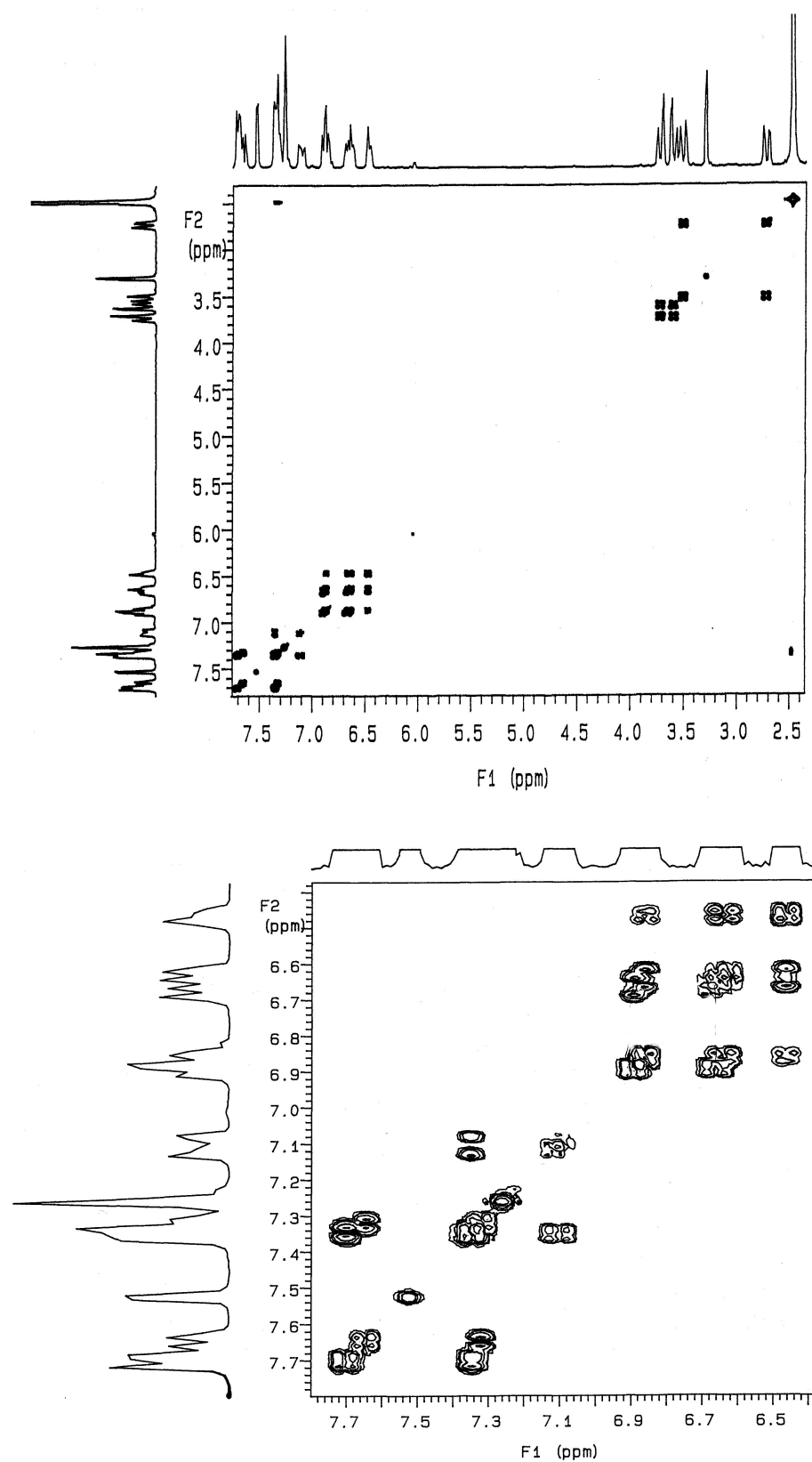
6. ábra. A tritozilát (**11**) ^1H NMR spektruma CDCl_3 -ban 20 °C-on. Az **o** az oldószert jelöli



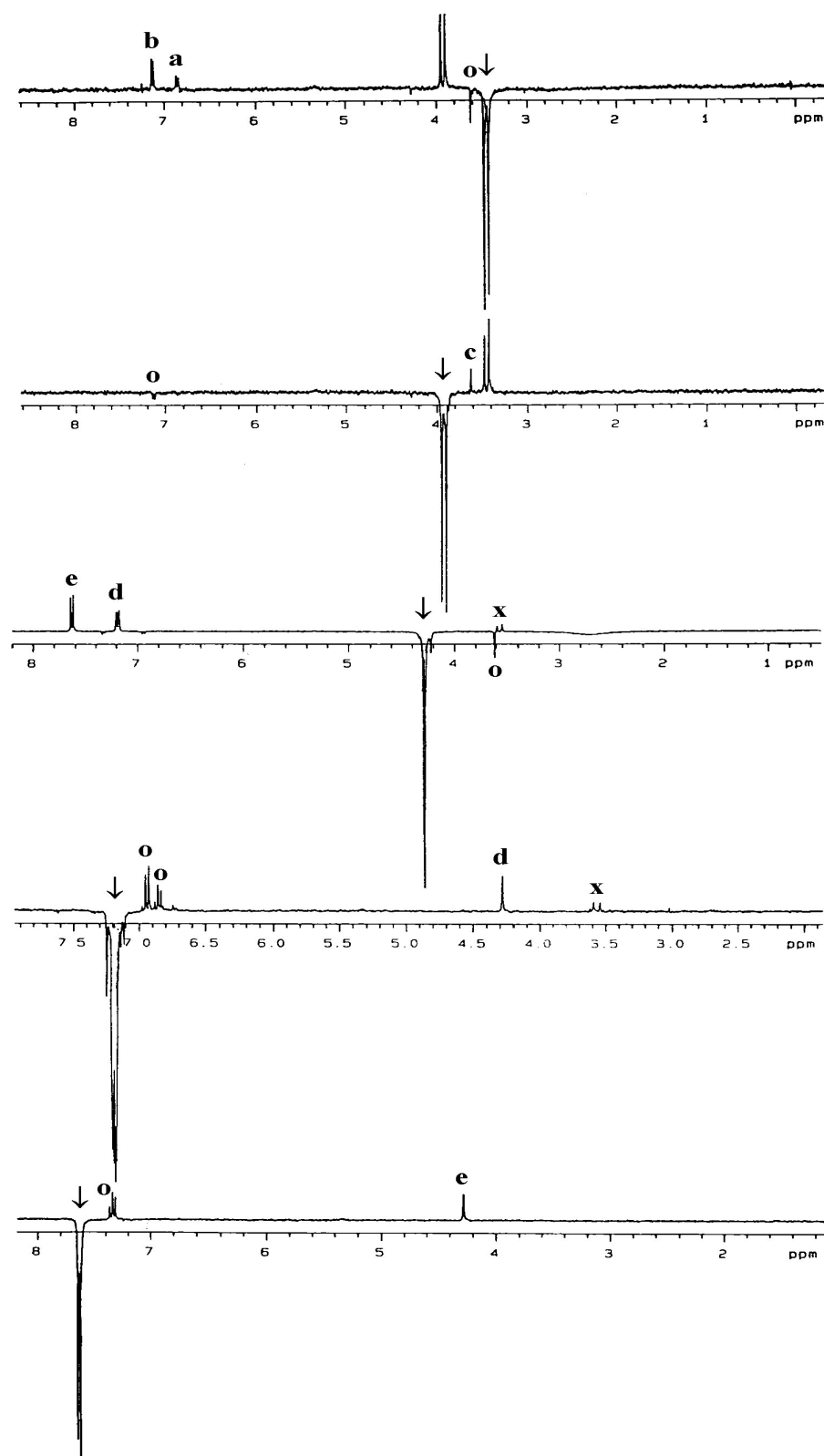
7. ábra. A tritriphenylát (9) ^1H NMR spektruma CDCl_3 -ban 20 °C-on. Az o az oldószer jelét, míg az x a szennyező komponenseket jelöli



8. ábra. A megfigyelt NOE kölcsönhatások a triészterek részleges kúp konformerjénél



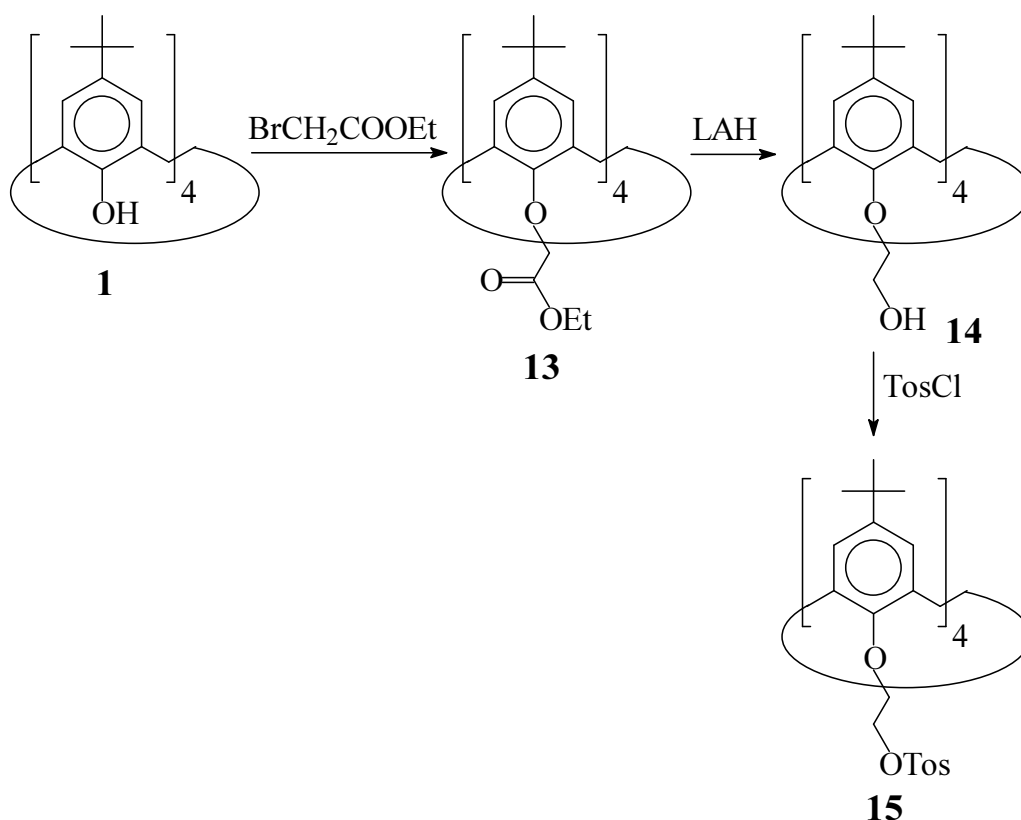
9. ábra. A tritozilát (**11**) ^1H - ^1H COSY spektruma CDCl_3 -ban, $20\text{ }^\circ\text{C}$ -on. Az alsó spektrumon az aromás tartomány látható kinagyítva



10. ábra. A tritriphát (9) esetében megfigyelt NOE hatások. Az ↓ a besugárzás helyét, az o az indirekt NOE jeleket, míg az x a szennyező komponenseket jelöli.

Az a-e a 8. ábrán bemutatott átmenetekre utal

A továbbiakban az irodalomból ismert, az alsó peremen azonos szubsztituenseket tartalmazó tetraszubsztituált kalix[4]arén származékokat szintetizáltam. Első lépésben *p-terc*-Bu-kalix[4]arén és bróm-ecetsav-etilészter reakciójában etil-karboxilátot (**13**) kaptam [199], amit lítium-tetrahidro-alumináttal (LAH) redukáltam, így a megfelelő primer alkoholhoz (**14**) jutottam. Ezt követte az alkohol toluol-4-szulfonil-kloriddal való reakciója, ami a kívánt tetratozilátot (**15**) eredményezte [200] (11. ábra).



11. ábra. A tetraszubsztituált kalix[4]arén származékok szintézise

Összefoglalásképpen megállapítható, hogy *p-terc*-Bu-kalix[4]arén esetén a szelektíven képződő diészterek mellett a váz valamilyen módosításával (*de-terc*-butilezéssel, ill. az alsó perem „meghosszabbításával”, az alsó perem funkciós csoportjainak a „kosárból való kihúzásával”) tri-, ill. tetraészterek is jó hozammal előállíthatók. Mivel diészterből szelektíven monoészter hidrolizálható, valamennyi szubsztitúciós fokú ($k=1, 2, 3, 4$) kalix[4]arén származék

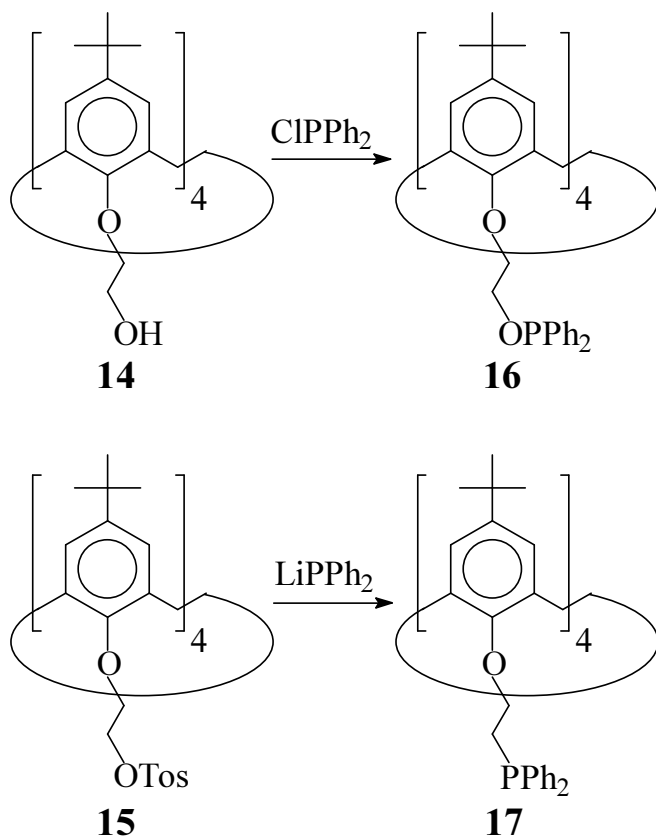
szintetizálható. A *p-terc*-Bu-kalix[6]arén, ill. a *p-terc*-Bu-kalix[8]arén esetében egy kivételtől (oktamezilát) eltekintve a vázak nagyfokú flexibilitása miatt nem sikerült tiszta konformert eredményező, szelektív reakciót végrehajtani.

3.1.2. Kalix[4]arén-vázaz foszfortartalmú ligandumok előállítása

További munkám során a teljes mértékben szubsztituált *p-terc*-Bu-kalix[4]arén származékokból foszfortartalmú ligandumokat, tetrafoszfinitet és tetrafoszfint állítottam elő.

A primer alkohol (**14**) és klór-difenil-foszfín reakciójában a megfelelő tetrafoszfinit származékot kaptam, az 5,11,17,23-tetra-*terc*-butil-25,26,27,28-tetrakis(2-difenilfoszfinoxi-etoxi)-kalix[4]arént (**16**, 12. ábra), amelynek ^{31}P NMR spektruma egyetlen jelet mutat 113,78 ppm-nél.

Az analóg tetrafoszfint, az 5,11,17,23-tetra-*terc*-butil-25,26,27,28-tetrakis(2-difenilfoszfino-etoxi)-kalix[4]arént (**17**) a tetratozilát (**15**) és lítium-difenil-foszfid reakciójával állítottam elő (12. ábra). A **17** származék ^{31}P NMR spektrumán egy szingulett található –22,99 ppm-nél.

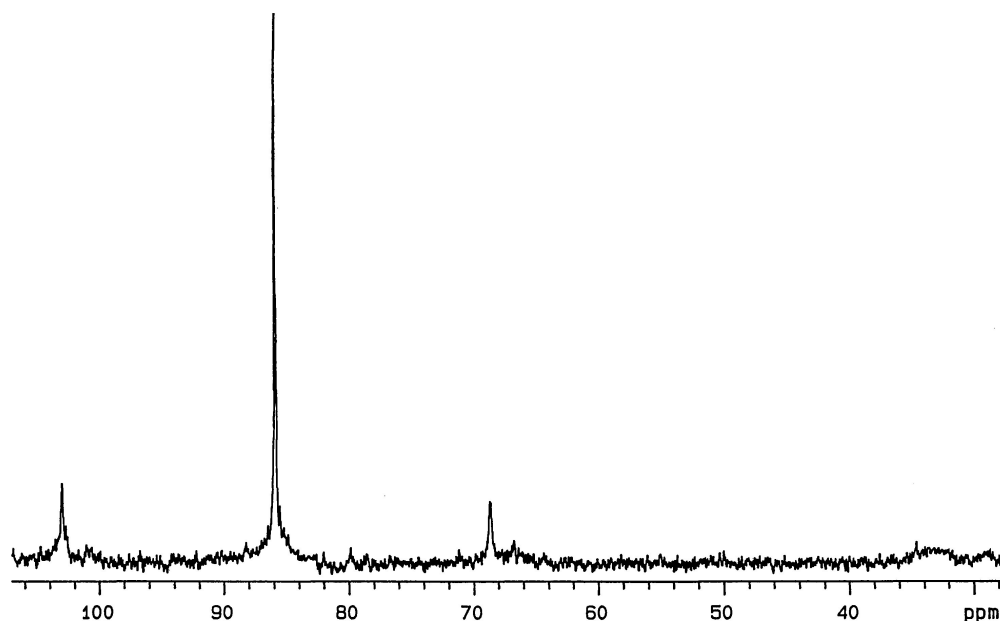


12. ábra. A tetrafoszfinit (**16**) és a tetrafoszfín (**17**) ligandumok szintézise

3.1.3. A kalix[4]arén-vázás ligandumok koordinációs kémiája

3.1.3.1. A kalix[4]arén-vázás tetrafoszfinit ligandum Pt, Pd és Rh komplexei

A tetrafoszfinit (**16**) és a $\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2$ *in situ* reakciójában (ligandum/ $\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2$ =1/2, ill. 1/1 molaránynál is) képződő kétmagvú $(\text{PtCl}_2)_2(\mathbf{16})$ komplex a ^{31}P NMR spektrumon egyetlen sávot ad 85,8 ppm kémiai eltolódás értéknél ($J(^{31}\text{P}, ^{195}\text{Pt})=4173$ Hz, 13. ábra). A csatolási állandó értéke arra utal, hogy két szomszédos foszfinit csoport foszfor donoratomjai *cisz* helyzetben kapcsolódnak a platina központi fématomhoz. Az izolált platina komplex ^{31}P NMR-jén szintén egyedül csak ez az egy jel található. A fent javasolt szerkezetet alátámasztja az ^1H NMR spektrum, amelyben a benziles metilén protonok két pár dublettet adnak (AX spinrendszer: $\delta=2,75$ és $4,69$ ppm, $^2J=13$ Hz, ill. $\delta=3,04$ és $3,75$ ppm, $^2J=13$ Hz).



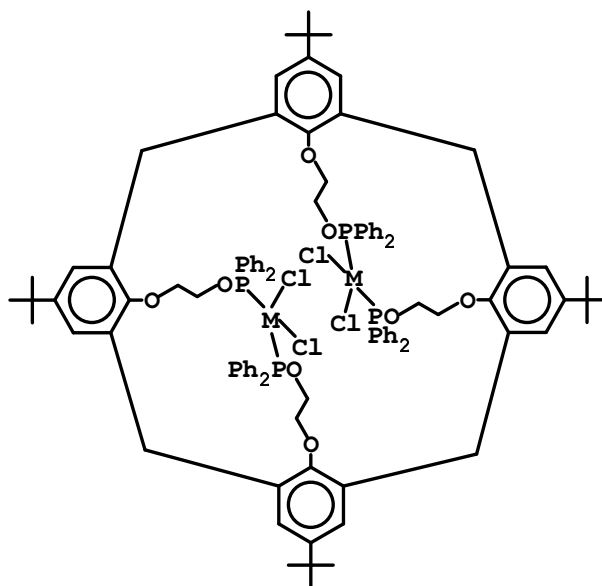
13. ábra. A $(\text{PtCl}_2)_2(\mathbf{16})$ ^{31}P NMR spektruma CDCl_3 -ban 20 °C-on

A $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ -vel történő analóg reakcióban (ligandum/ $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ =1/2 molaránynál) főtermékként a $(\text{PdCl}_2)_2(\mathbf{16})$

keletkezik, amelynek ^{31}P NMR spektruma 112,7 ppm-nél egy szingulettet mutat. A komplex szerkezete analóg a platina komplexével, amit a benziles metilén protonok ^1H NMR-ben megfigyelhető hasonló jellege (AX spinrendszer: $\delta=2,74$ és 4,72 ppm, $^2J=13$ Hz, ill. $\delta=3,02$ és 3,72 ppm, $^2J=13$ Hz) valószínűsíti.

A *cisz/transz* izomerek meghatározásában hasznos lehet a Raman spektroszkópia alkalmazása. A szimmetriaviszonyok miatt a *transz*-komplexek egy, míg a *cisz*-komplexek – kisebb hullámszámoknál – két jelet szolgáltatnak a Raman spektrumban [145]. A $(\text{PdCl}_2)_2(\mathbf{16})$ komplex Raman spektrumában látható két sáv ($\nu(\text{Pd-Cl})=300,4$ és $323,1\text{ cm}^{-1}$ hullámszámoknál) tehát a foszforatomok központi atom körüli *cisz* elrendeződését bizonyítja.

A fent leírt *cisz*-komplex (14. ábra) mellett mintegy 5 % mennyiségben *transz*- PdP_2 szerkezet is megfigyelhető mind a ^{31}P NMR, mind a Raman ($\nu(\text{Pd-Cl}) = 363,5\text{ cm}^{-1}$) spektrumokon. Mivel mennyisége állás során növekszik, lehetséges, hogy bomlási termék(ek) oligomerizációjából származik. Ez a feltevés jó összhangban van az ozmometriás molekulatömeg meghatározás eredményével, amely nagyobb értéket (2260 ± 50) adott, mint a *cisz*- $(\text{PdCl}_2)_2(\mathbf{16})$ -ra számított molekulatömeg (1916,5).



14. ábra. A *cisz*- $(\text{MCl}_2)_2(\mathbf{16})$ sematikus ábrázolása ($\text{M}=\text{Pt}, \text{Pd}$)

A Pd prekuzorral való *in situ* reakció egy olyan rendszert eredményez, amely ^{31}P NMR-ben széles jelet ($\Delta\nu_{1/2}=600$ Hz) ad 110 ppm kémiai eltolódásnál. Ez a nagyfokú jelszélesedés magyarázható egyfelől a benzonitril és a ligandum közötti cserével, másfelől a ligandum foszfor donoratomjai közötti intramolekuláris cserefolyamattal.

A tetrafoszfinit és a $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2$ *in situ* reakcióját szobahőmérsékleten ^{31}P NMR segítségével követtem. A 122 ppm-nél, ligandum/ $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2=2/1$ molarány esetén ($\text{P/Rh}=4/1$) megjelenő széles sávot ($\Delta\nu_{1/2}=600$ Hz) a koordinált és a nem koordinált foszforatomok közötti gyors kicserélődés okozhatja. Feltehetően RhClP_3 típusú komplex(ek) és a tetrafoszfinit ligandum negyedik foszfor donoratomja vesz részt ebben a cserefolyamatban.

További Rh prekuzor hozzáadására ($\text{P/Rh}=2/1$ és $\text{P/Rh}=1/1$) három dublett jelenik meg ($\delta=122,3, 124,2$, ill. $126,2$ ppm), mindegyik $^1J(^{31}\text{P}, ^{103}\text{Rh})=200$ Hz csatolási állandóval. Ezek az eredmények nagymértékben szimmetrikus két- és négymagvú komplexek képződésére utalnak, melyek RhP_2 és $\text{Rh}(\text{NBD})\text{P}$ molekularészeket tartalmaznak.

3.1.3.2. A kalix[4]arén-vázás tetrafoszfin ligandum Pt, Pd és Rh komplexei

A tetrafoszfin (17) és a $\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2$ reakciójában (ligandum/ $\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2=1/2$ molaránynál) két fő komponens keletkezik: $-1,75$ ppm ($J(^{31}\text{P}, ^{195}\text{Pt})=3558$ Hz) és $10,02$ ppm ($J(^{31}\text{P}, ^{195}\text{Pt})=3538$ Hz) kémiai eltolódásoknál. A $J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P})$ csatolás hiánya ekvivalens foszfor donoratomok jelenlétére utal. A 3500 Hz körüli csatolási állandó értékek a foszforatomok platina központi atom körüli *cisz* elrendeződését jelzik.

A $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ -vel történő analóg reakcióban (ligandum/ $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2=1/2$ molaránynál) még összetettebb reakcióelegyet kaptam. A ^{31}P NMR egy éles szingulettet mutat $16,61$ ppm-nél, valamint négy kisebb intenzitású szingulettet $10,04$ és $11,17$ ppm között. Az eredmények mind egyfogú, mind kétfogú koordinációra, valamint *cisz*- és *transz*- PdP_2 típusú komplexek jelenlétére utalnak.

A tetrafoszfín és a $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2$ *in situ* reakciója (ligandum/ $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2=2/1$, azaz P/Rh=4/1 mólarányánál) a ^{31}P NMR spektrumban két dublettet eredményezett 15,67, ill. 15,05 ppm kémiai eltolódás értékeknél, melyek közül az utóbbi széles jel ($\Delta\nu_{1/2}=65$ Hz). A csatolási állandók ($^1J(^{31}\text{P}, ^{103}\text{Rh})=134$ Hz) azonossága a két komponens hasonló geometriáját feltételezi. A $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2$ prekursor további hozzáadására (P/Rh=2/1) a két dublett élessé válik, ugyanakkor egy harmadik, széles dublett jelenik meg 20,58 ppm-nél ($^1J(^{31}\text{P}, ^{103}\text{Rh})=170$ Hz).

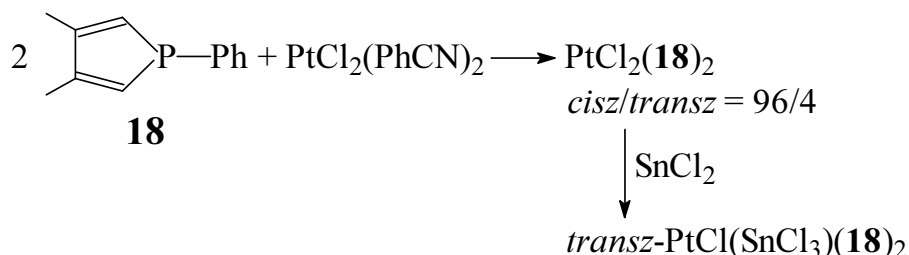
3.2. Csökkentett sp^3 karakterű foszfolok platina és ródium komplexeinek vizsgálata

A foszfolgyűrűn belül jelentős lehet a magános elektronpár delokalizációja, ami viszonylag magas Bird-indexet [162] és kis pK_a értéket eredményezhet. Ennek ellenére a napjainkig vizsgált monofoszfolok koordinációs kémiája nagy hasonlóságot mutat a sokkal bázikusabb monoterrier foszfinok koordinációs kémiájával. Nemrégén Keglevich és munkatársai olyan csökkentett sp^3 karakterű foszfolszármazékokat szintetizáltak [188-190], amelyekben a foszfolgyűrű foszforatomjához fenilcsoport kapcsolódik, és ott *orto*, ill. *para* pozíciókban különböző térkitöltésű alkilcsoportok helyezkednek el. Munkám további részében ezeknek a foszfoloknak $PtCl_2(PhCN)_2$, ill. $[Rh(NBD)Cl]_2$ prekursorokkal való reakcióját vizsgáltam. Összehasonlításuképpen megismételtem a már leírt 1-fenil-3,4-dimetil-foszfol reakcióját a fenti két prekuzorral [171].

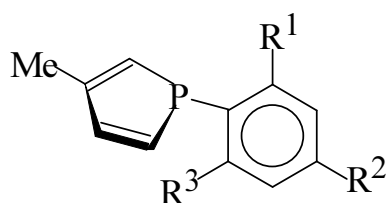
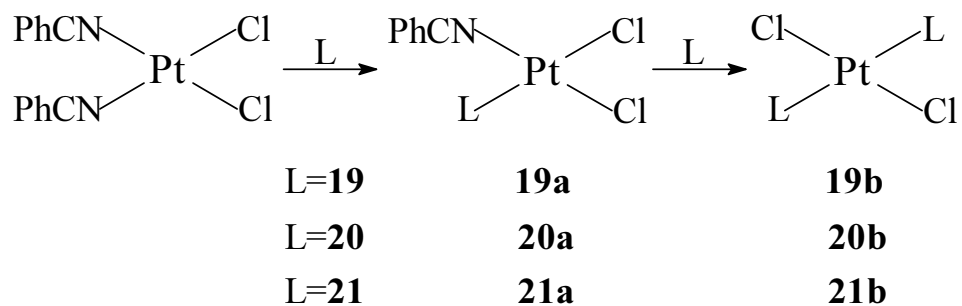
3.2.1. A csökkentett sp^3 karakterű foszfol ligandumok

$PtCl_2(PhCN)_2$ prekuzorral való reakciója

A vizsgált foszfolszármazékok közül a leginkább bázikus karakterű ligandum (1-fenil-3,4-dimetil-foszfol, **18**) – amelyik a leginkább sp^3 karakterű foszforatomot tartalmazza – alapjában véve a monoterrier foszfinokhoz hasonlóan viselkedik: $PtCl_2(PhCN)_2$ -vel való reakciója a várt $PtCl_2(\mathbf{18})_2$ komplexekeket eredményezi. A *cisz/transz* komplexek képződésének aránya: 96/4. Ebből a keverékből $SnCl_2$ hozzáadására a *transz*- $PtCl(SnCl_3)(\mathbf{18})_2$ komplex alakult ki (15. ábra, [171]).



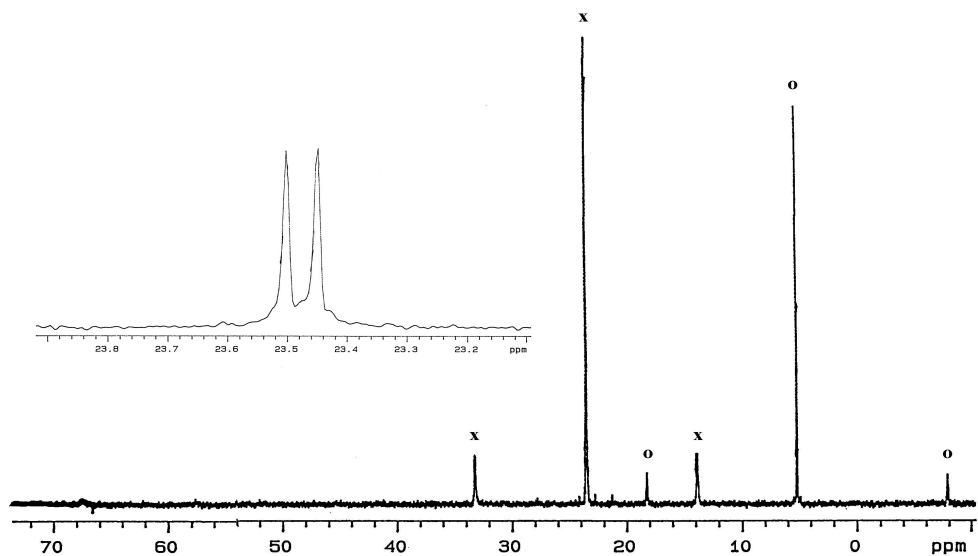
15. ábra. A **18** foszfolszármazék reakciója $PtCl_2(PhCN)_2$ -vel



- 19** $R^1=R^2=R^3=i\text{-Pr}$
20 $R^1=R^2=R^3=t\text{-Bu}$
21 $R^1=R^2=t\text{-Bu}$ $R^3=\text{Me}$

16. ábra. A **19**, **20**, ill. **21** foszfolszármazékok reakciója $\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2$ -vel

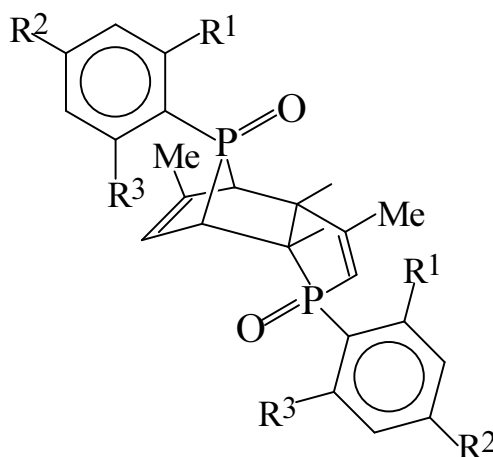
A **19** reakcióját $\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2$ -vel CDCl_3 -ban, szobahőmérsékleten NMR spektroszkópia segítségével követtem, és a **19a**, ill. a *transz*- $\text{PtCl}_2(\mathbf{19})_2$ két diasztereomerjének (**19b** és **19b'**) azonnali képződését tapasztaltam (1. táblázat, 17. ábra).



17. ábra. A **19** és a $\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2$ reakciója (^{31}P NMR, CDCl_3 , 20 °C). Az **o** a *cisz*- $\text{PtCl}_2(\mathbf{19})(\text{PhCN})$, míg az **x** a *transz*- $\text{PtCl}_2(\mathbf{19})_2$ komplexeket jelöli

A legnagyobb térkitöltésű csoportokat tartalmazó **20** esetében több nap eltelte után sem volt reakció, de négy hét után mind a mono-, mind a bisz-foszfol komplexek keletkezése kimutatható volt (1. táblázat).

Meg kell említeni, hogy az ilyen hosszú reakcióidő alatt keletkező foszfol-oxid ciklodimerizációja is nagymértékben végbemegy. Ez a Diels-Alder cikloaddukt (**20'**, 18. ábra) a ^{31}P NMR spektrumban egy karakterisztikus dublett párt ad (AX spinrendszer: 59,0 és 85,0 ppm, $^3J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P})=40$ Hz). A korábbi vizsgálatokkal összhangban a gyors dimerizáció miatt a monomer foszfol-oxid nem detektálható.



19' $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{R}^3=i\text{-Pr}$

20' $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{R}^3=t\text{-Bu}$

18. ábra. A **19** és **20** foszfolok oxidjainak ciklodimerjei

A **21** foszfolszármazék $\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2$ prekuzorral való reakciója pár perc után a **21a** szelektív képződését eredményezi. Néhány óra után részlegesen bekövetkezik a „második” benzonitril ligandum szubsztitúciója is, tehát a **21a** és a **21b** származékok keveréke képződik. Ezután lényeges változás még 38 nap eltelte után sem figyelhető meg (1. táblázat).

1. táblázat. A *cisz*-PtCl₂(L)(PhCN) / *transz*-PtCl₂(L)₂ (**a/b**) komplexek képződésének aránya a PtCl₂(PhCN)₂ + 2 L (ahol L egyfogú foszfol ligandum) reakcióban ^{a)}

L	Reakcióidő	a	b
19	0,5 óra	78	22
	1 óra	49	51
	7 nap	45	55
20	0,5 óra	-	-
	28 nap	62	38 ^{b)}
21	0,5 óra	100	0 ^{c)}
	7 nap	88	12
	38 nap	83	17

a) A reakcióelegy összetételét ³¹P NMR segítségével határoztam meg.

b) A **20** származék oxidációjának és azt követő dimerizációjának következtében az összes foszfor mennyiségének 23 %-a a ciklodimer difoszfín–dioxid (**20'**) formában van jelen.

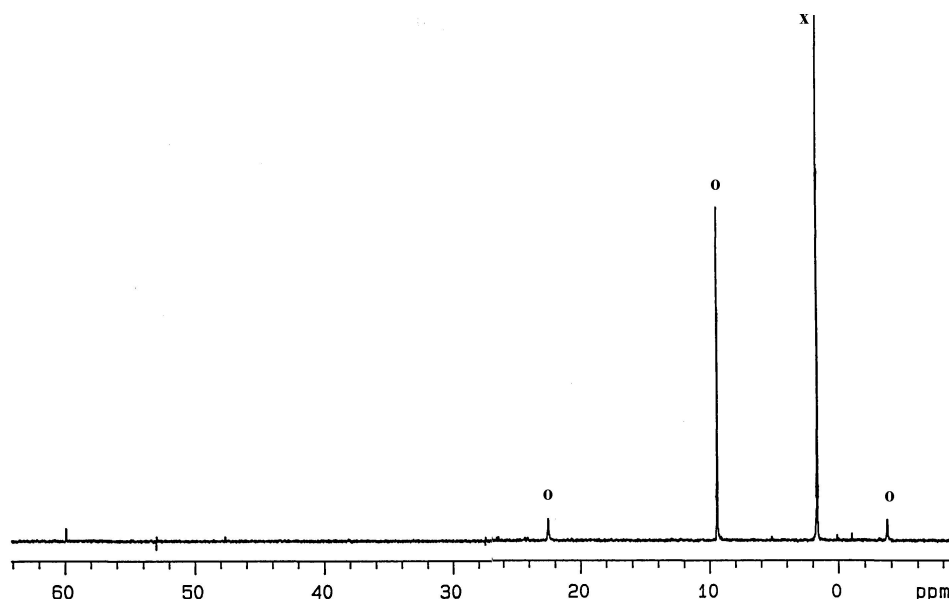
c) A **21b** a reakcióelegyben csak nyomokban (< 0,5 %) detektálható.

3.2.2. A platina-foszfol komplexek NMR karakterizálása

3.2.2.1. A *cisz*-PtCl₂(L)(PhCN) típusú komplexek jellemzése

A **19a**, **20a** és **21a** esetében a ¹J(¹⁹⁵Pt, ³¹P) csatolási állandóra sorrendben a következő értékeket kaptam: 3160, 3302 és 3217 Hz (2. táblázat). Ezek a csatolási állandó értékek az olyan komplexekre jellemzőek, ahol a foszfor és a klór ligandumok a platina központi atom körül egymáshoz képest *transz* pozícióban helyezkednek el [173]. Ennek alapján a *cisz*-PtCl₂(L)₂ típusú komplexekre is hasonló csatolási állandókat várunk, az egyik PhCN ligandum koordinációját azonban valamennyi esetben bizonyítottam (3. táblázat). A primer termékekben tehát csak egyetlen foszfol ligandum koordinálódott a platinához, így *cisz*-PtCl₂(L)(PhCN) típusú komplexek keletkeztek. A **21** származékot kétszeres feleslegben alkalmazva egyértelműen bizonyítottam, hogy egyetlen termék (**21a**)

képződik, amikor a ligandum fele még nem reagált, ugyanakkor a $\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2$ majdnem teljes mennyisége (több, mint 95 %-a) elfogyott (19. ábra).



19. ábra. A *cisz*- $\text{PtCl}_2(\mathbf{21})(\text{PhCN})$ komplex szelektív képződése (^{31}P NMR, CDCl_3 , 20 °C). Az **o** a komplexet, míg az **x** a szabad ligandumot jelöli

A **18** származék esetében az ^1H NMR spektrum szerint nincs koordinált benzonitril, a $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$ csatolási állandók 3350, ill. 2029 Hz értékei (2. táblázat) kétségtelenül a *cisz*-, ill. a *transz*- $\text{PtCl}_2(\mathbf{18})_2$ képződését bizonyítják.

A *cisz*- $\text{PtCl}_2(\text{L})(\text{PhCN})$ és a *transz*- $\text{PtCl}_2(\text{L})_2$ típusú komplexek $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$ csatolási állandóiban tapasztalt kis különbségek azt mutatják, hogy a platina-foszfor kötés a ligandumok aromás jellegének csökkenésével, azaz a következő sorrendben gyengül: **20** > **21** > **19** > **18**.

3.2.2.2. A *transz*- $\text{PtCl}_2(\text{L})_2$ típusú komplexek jellemzése

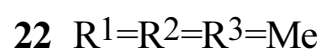
A 2500 Hz körüli $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$ csatolási állandók (2. táblázat) a *transz*- $\text{PtCl}_2(\text{tercier foszfin})_2$ típusú komplexekre jellemzőek. A **21** származék reakciójában kimutattam, hogy az elsődlegesen keletkező *cisz*- $\text{PtCl}_2(\mathbf{21})(\text{PhCN})$ komplex tovább reagál a **21** ligandummal *transz*- $\text{PtCl}_2(\mathbf{21})_2$ (**21b**) keletkezését eredményezve. A másik két ligandum (**19** és **20**) esetében is hasonló reakcióutat

tételezek fel. A *transz*-PtCl₂(L)₂ komplexek képződése a következő reakciómechanizmussal magyarázható. A *cisz*-PtCl₂(L)(PhCN)-ből egy további ligandum belépésével a *cisz*-PtCl₂(L)₂(PhCN) species (ahol az egyik L ligandum apikális pozícióban van) keletkezik, majd a platina központi atom körül gyors geometriai izomerizáció megy végbe, amelynek a *transz*-PtCl₂(L)₂(PhCN) (ahol a PhCN ligandum kerül apikális pozícióba) species az eredménye. Ebből a PhCN kilépésével jön létre a *transz*-PtCl₂(L)₂ komplex.

A **19** és **20** foszfolszármazékokkal képzett *transz*-bisz-foszfol komplexek a ³¹P NMR spektrumban két-két jelet adnak (**19b**, **19b'**, 17. ábra, ill. **20b**, **20b'**). A jelenség a foszfolgyűrű foszforatomjának platinához történő koordinációjával magyarázható. Mivel a foszfolgyűrű a C-3 pozícióban lévő metil csoport miatt aszimmetrikusan helyettesített, a koordinált foszfol egy sp³-foszfor aszimmetriacentrumot tartalmaz. Tehát ha racém foszfol ligandumból indulunk ki, akkor az eredmény racém (RR/SS), ill. mezo (RS) *transz*-PtCl₂(L)₂ komplexek keletkezése. A **19**, ill. **20** foszfolszármazékokkal létrejött racém és mezo *transz*-komplexek diasztereomerek, következésképpen egymástól alig eltérő NMR spektrumot szolgáltatnak (2. táblázat, 17. ábra). Meg kell jegyezni, hogy a **19** származék esetében a **19b/19b'** mennyiségének az *in situ* elegyben NMR mérésekkel meghatározott 1/1 aránya hozzávetőlegesen 2/1-re módosult, amikor a reakciót benzolban hajtottam végre, és a termékek a reakcióelegyből kristályosodtak ki. Ez magyarázható egyrészt az oldószer hatással, másrészt a diasztereomerek különböző oldhatóságával.

3.2.2.3. A platina-difoszfol komplex jellemzése

Az 1-(7,9,11-trimetil)-fenil-3-metil-foszfol oxidjának cikloadduktját Cl₃SiH segítségével redukáltam [201], majd a képződött difoszfint (**22**, 20. ábra) PtCl₂(PhCN)₂ prekúzzorral (1/1 molarány) reagáltattam. Az ily módon szelektíven kapott komplex a ³¹P NMR spektumban (21. ábra) két jelet ad rendkívül nagy kémiai eltolódás különbséggel (88,5, ill. -80,2 ppm) és ¹J(³¹P-¹⁹⁵Pt)=3334, ill. 4362 Hz csatolási állandókkal. Ezek alapján erre a származékra a *cisz*-PtCl₂(**22**) szerkezetet feltételezem.



21. ábra. A $\text{PtCl}_2(\mathbf{22})$ komplex CDCl_3 -ban, 20 °C-on felvett ^{31}P NMR spektruma

2. táblázat. A **18**, **19**, **20**, ill. **21** foszfol ligandumokat tartalmazó platina komplexek ^{31}P NMR adatai ^{a)}

Komplexek	δP [ppm]	$^1\text{J}(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$ [Hz]
<i>cisz</i> -PtCl ₂ (19)(PhCN) (19a)	5,0	3160
<i>transz</i> -PtCl ₂ (19) ₂ (19b)	23,45	2347
(19b')	23,50	2347
<i>cisz</i> -PtCl ₂ (20)(PhCN) (20a)	9,0	3302
<i>transz</i> -PtCl ₂ (20) ₂ (20b)	24,2	2494
(20b')	23,8	2490
<i>cisz</i> -PtCl ₂ (21)(PhCN) (21a)	9,5	3217
<i>transz</i> -PtCl ₂ (21) ₂ (21b)	26,0	2390
<i>cisz</i> -PtCl ₂ (18) ₂	8,8	3350
<i>transz</i> -PtCl ₂ (18) ₂	41,7	2029
<i>transz</i> -PtCl(SnCl ₃)(18) ₂ ^{b)}	16,2	2156

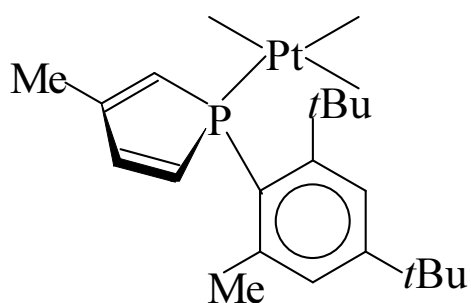
a) Az összes spektrum CDCl₃-ban, 121,4 MHz frekvencián, 298 K hőmérsékleten készült.

b) $^2\text{J}(^{117,119}\text{Sn}, ^{31}\text{P})=233$ Hz (a ^{117}Sn és a ^{119}Sn szatellitek egybeesnek).

3.2.2.4. A platina-foszfol komplexek ^1H NMR jellemzése

Az árnyékolási hatások megváltozása a foszfol és a benzonitril ligandumok néhány protonján nagyon hasznosnak bizonyult a szerkezet meghatározásának szempontjából. A leglátványosabb különbségeket a koordinált és a nem koordinált ligandumok ^1H NMR kémiai eltolódásaiban a **21** származék esetében találtam (3. táblázat). A komplexképzés során bekövetkező legnagyobb hatást a 8-CH₃ metilcsoportra (az arilgyűrű *orto* helyzetben lévő metil szubsztituensére) figyeltem meg. A nagymértékben árnyékolt, 1,72 ppm kémiai eltolódásnál található szingulett 3,28, ill. 3,15 ppm-re tolódik a **21a**, ill. a **21b** esetében. Ugyanakkor a 12-C(CH₃)₃ csoport (az arilgyűrű *orto* helyzetben lévő *terc*-butil szubsztituense) kémiai eltolódása 1,73 ppm-ről 1,48, ill. 1,38 ppm-re változik a **21a**, ill. a **21b** esetében. A leírt dezárnyékoló és árnyékoló hatásokat a foszfolgyűrű 3-CH₃ metil protonjain, ill. az arilgyűrű egyik *meta* helyzetben lévő protonján mért $^4\text{J}(^3\text{P}, ^1\text{H})$ csatolási állandók csökkenése kíséri.

A csatolási állandó csökkenése a koordinált foszfor piramidális karakterére utal. Koordinált állapotban a foszfor magános elektronpárja és a központi fématom között kialakuló koordinációs kötés következtében az elektronpár hatása kisebb a foszfolgyűrű és az arilgyűrű *meta* protonjainak $J(^{31}\text{P}, ^1\text{H})$ csatolási állandóira. A 8-CH₃ csoporton megfigyelt meglepően nagy dezárnyékoló hatás azzal magyarázható, hogy a koordináció során a foszfol elveszíti aromás jellegét, és ennek következtében a metil csoport kikerül az eredetileg a gyűrű alatt lévő árnyékoló tartományból (22. ábra).



22. ábra. A **21** ligandum platina komplexben

3. táblázat. A **21** foszfolszármazék, ill. platina komplexeinek (**21a**, **21b**) ¹H NMR adatai

	21			21a ^{a)}		21b ^{a)}	
	δ [ppm]	J(³¹ P, ¹ H) [Hz]	J(¹ H, ¹ H) [Hz]	δ [ppm]	J(³¹ P, ¹ H) [Hz]	δ [ppm]	J(³¹ P, ¹ H) [Hz]
H-2	6,46	37,4	1,6, 1,5	6,56	35,0	6,51	34,0
H-4	6,84	16,7	7,0, 1,6	6,70	13,0	b)	
H-5	6,94	37,4	7,0, 2,4	6,98	35,5	b)	
3-CH ₃	2,24	6,0	1,5	2,13	<2	2,09	
8-CH ₃	1,72	0,5	–	3,28	–	3,15	–
H-9	6,94		2,3	6,93 (széles)		b)	
10-C(CH ₃) ₃	1,28		–	1,24	–	1,23	–
H-11	7,41	6,0	2,3	7,11	4,0	b)	
12-C(CH ₃) ₃	1,73	2,0	–	1,48	–	1,38	–
Ph(o)				6,84 ^{c)}			
Ph(m)				7,32 ^{c)}			
Ph(p)				7,59 ^{c)}			

a) A **21a** és **21b** komplexekben az összes J(¹H, ¹H) csatolási állandó kisebb, mint 1,5 Hz.

b) A komplex multipliettjei átfednek a nem koordinált ligandum jeleivel.

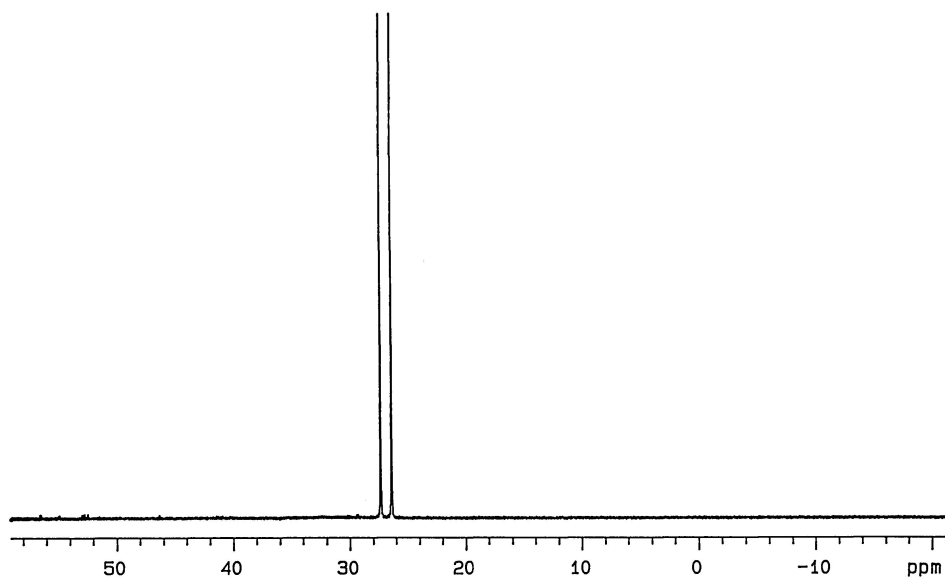
c) A nem koordinált benzonitrilben a Ph(o), a Ph(m), ill. a Ph(p) protonok jelei 7,64, 7,46, ill. 7,59 ppm-nél, míg a PtCl₂(PhCN)₂-ben 7,80, 7,55, ill. 7,73 ppm-nél jelennek meg.

3.2.3. A ródium-foszfol komplexek NMR karakterizálása

A leginkább aromás jellegű foszfol (**20**) CDCl_3 -ban lassan reagált a $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2$ prekuzorral, kb. 13 %-os konverzióval $\text{Rh}(\text{NBD})(\text{20})\text{Cl}$ (**20c**) ($\delta=30,8$ ppm, $^1J(^{103}\text{Rh}, ^{31}\text{P})=125$ Hz) képződött. Több, mint 10 nap után a foszfol-oxid ciklodimerizációs termékéhez (**20'**) rendelt karakterisztikus dublett pár jelent meg a ^{31}P NMR spektrumban, és a **20c** további keletkezését nem tudtam kimutatni. Meglepetésre $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{ACAC})$ alkalmazása esetén Rh-foszfol komplexet még nyomokban sem tudtam detektálni.

A triizopropil-fenil származék (**19**) $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2$ -vel való reakciója a $\text{Rh}(\text{NBD})(\text{19})\text{Cl}$ (**19c**) ($\delta=32,7$ ppm, $^1J(^{103}\text{Rh}, ^{31}\text{P})=138$ Hz) képződését eredményezte. Négy nap után az inert körülmények ellenére egy dublett pár (57,3 és 80,3 ppm, $^3J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P})=37,8$ Hz) jelent meg a ^{31}P NMR spektrumban, amit az analóg dimer dioxidhoz (**19'**, 18. ábra) rendeltem hozzá.

A legnagyobb bázicitású **18** származék teljesen különböző koordinációs kémiát mutatott. **18**/Rh=2/1 molaránynál sem „szabad” (nem reagált) foszfol ligandumot, sem ciklodimerizációs terméket nem detektáltam. Néhány perc után már csak egy species volt jelen, amely a ^{31}P NMR spektrumban egy dublettet adott (23. ábra, $\delta=26,6$ ppm, $^1J(^{103}\text{Rh}, ^{31}\text{P})=114$ Hz). Ezt a jelet a $[\text{Rh}(\text{NBD})(\text{18})_2]^+$ kationhoz rendeltem hozzá. Ez az eredmény jó összhangban van a monofoszfínok esetében korábban tapasztaltakkal.



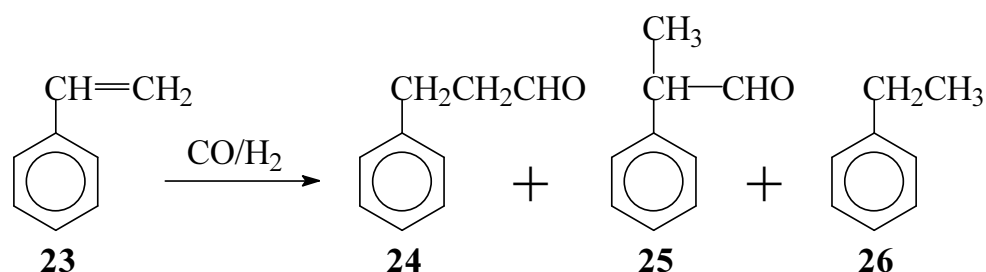
23. ábra. A $[\text{Rh}(\text{NBD})(\mathbf{18})_2]^+$ komplex CDCl_3 -ban, 20 °C-on felvett ^{31}P NMR spektruma

3.3. Homogénkatalitikus karbonilezési reakciók

3.3.1. A kalixarén-vázas foszfortartalmú ligandumok komplexei által katalizált homogénkatalitikus karbonilezési reakciók

3.3.1.1. Platina-katalizált hidroformilezési reakciók

Modellvegyületként sztirolt reagáltattam CO/H₂ 1:1 arányú elegyével 80 bar nyomáson, 50-105 °C hőmérséklet tartományban platinatartalmú *in situ* katalizátorok jelenlétében (24. ábra, 4. táblázat). A katalizátorrendszereket egyrészt a (PtCl₂)₂(**16**) és az ón(II)-klorid, másrészt a PtCl₂(PhCN)₂, a tetrafoszfin (**17**) és az ón(II)-klorid reakciójával állítottam elő.



24. ábra. A sztirol hidroformilezése

A fenti két platinatartalmú katalizátor a hidroformilezési reakcióban két aldehid izomer (elágazó (**25**) és egyenes láncú (**24**)) képződését, ill. a sztirol hidrogénezését eredményezi.

A kalixarén-alapú katalizátorrendszerek aktivitása sokkal kisebb, mint a Pt(difoszfin)Cl₂ rendszereké [3, 4], a különbség különösen alacsonyabb hőmérsékletek esetén szembetűnő. A hidroformilezés kemoselektivitása a tetrafoszfinit ligandum alkalmazása esetén nagyjából megegyezik a széles körben elterjedt PtCl(SnCl₃)(difoszfin) rendszerekével, míg a tetrafoszfin ligandum használata során annál kisebb. Az elágazó láncú aldehid (**25**) képződésére számított regioszelektivitás 50 °C hőmérsékleten közel 50 %, ami kb. 10 %-kal nagyobb, mint a PtCl₂(difoszfin) katalizátorok esetén született értékek. A regioszelektivitás a tetrafoszfinit ligandum esetében függ a hőmérséklettől is: az 50 °C-on kapott 46,7 %-ról 105 °C-on 39,8 %-ra esik vissza.

Trifenil-foszfín hozzáadása a fent leírt kalixarén-alapú katalizátorrendszerekhez a katalitikus aktivitás csökkenéséhez, ill. valamivel kisebb kemo- és regioszelektivitás értékekhez vezetett. Ez azt mutatja, hogy a katalitikus folyamatot még mindig a platínához kötött kalixarén ligandum határozza meg. Az aktivitás csökkenése a $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ keletkezésével magyarázható.

4. táblázat. Platina-katalizált hidroformilezési reakciók ^{a)}

Katalizátor	R. hőm. (°C)	R. idő (óra)	Konv. ^{b)} (%)	R _k ^{c)} (%)	R _{elág.} ^{d)} (%)
$(\text{PtCl}_2)_2(\mathbf{16})$	50	135	57	93,3	46,7
$(\text{PtCl}_2)_2(\mathbf{16})$	75	41	64	91,6	46,3
$(\text{PtCl}_2)_2(\mathbf{16})$	95	21	60	87,3	42,8
$(\text{PtCl}_2)_2(\mathbf{16})$ ^{e)}	95	21	37	86,9	40,6
$(\text{PtCl}_2)_2(\mathbf{16})$	105	17	54	87,7	39,8
$\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2 + \mathbf{17}$	55	290	57	91,6	48,3
$\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2 + \mathbf{17}$	75	100	60	87,5	48,2
$\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2 + \mathbf{17}$	95	28	62	82,2	47,3
$\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2 + \mathbf{17}$	105	28	85	80,1	46,3
$\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2 + \mathbf{17}$ ^{e)}	105	28	71	80,5	43,6

a) Reakció körülmények: $\text{Pt}/\text{P}/\text{SnCl}_2/\text{sztirol}=1/2/1/2000$, 0,05 mól sztirol, CO parciális

nyomás= H_2 parciális nyomás=40 bar, oldószer: toluol.

b) Konverzió: $(\mathbf{24} + \mathbf{25} + \mathbf{26})/\mathbf{23} \times 100$.

c) Kemoszelektivitás (aldehidre vonatkozó): $(\mathbf{24} + \mathbf{25})/(\mathbf{24} + \mathbf{25} + \mathbf{26}) \times 100$.

d) Regioszelektivitás (elágazó láncú aldehidre vonatkozó): $\mathbf{25}/(\mathbf{24} + \mathbf{25}) \times 100$.

e) Hozzáadva két ekvivalens PPh_3 .

3.3.1.2. Ródium-katalizált hidroformilezési reakciók

A katalizátorokat a tetrafoszfinit (**16**), ill. a tetrafoszfin (**17**) ligandumok és a $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2$ prekursor *in situ* reakciójával állítottam elő. Bár a katalizátorok aktivitása kisebb, mint a szokásos ródium-foszfin rendszereké, az aldehid képződésére vonatkozó szelektivitás értékek a legjobb ródium katalizátorokéhoz mérhetők (5. táblázat). 55 °C-on mindkét ródiumtartalmú rendszer ugyanazt a regioszelektivitást eredményezi. Az elágazó aldehid képződésére számított regioszelektivitás a hőmérséklet növekedésével nagymértékben csökken. Trifenil-foszfin hozzáadására 105 °C-on a regioszelektivitás növekszik: a tetrafoszfinit esetén 69,7 %-ról 85,8 %-ra, míg a tetrafoszfin esetén 76,5 %-ról 87,2 %-ra. Ezek az értékek Rh-PPh_3 species képződésére utalnak, ugyanis korábban 95 %-nál is magasabb regioszelektivitásokat kaptak PPh_3 -t tartalmazó ródium katalizátorok alkalmazásakor.

5. táblázat. Ródium-katalizált hidroformilezési reakciók ^{a)}

Katalizátor	R. hőm. (°C)	R. idő (óra)	Konv. ^{b)} (%)	R _k ^{c)} (%)	R _{elág.} ^{d)} (%)
[Rh(NBD)Cl] ₂ + 16	55	22	78	99,9	92,3
[Rh(NBD)Cl] ₂ + 16	75	9	99	99,5	77,3
[Rh(NBD)Cl] ₂ + 16	105	5	99	99,5	69,7
[Rh(NBD)Cl] ₂ + 16 ^{e)}	105	5	15	98,2	85,8
[Rh(NBD)Cl] ₂ + 16	130	4	100	98,0	52,1
[Rh(NBD)Cl] ₂ + 17	55	32	96	99,8	92,6
[Rh(NBD)Cl] ₂ + 17	75	12	98	99,7	87,0
[Rh(NBD)Cl] ₂ + 17	105	7	94	99,6	76,5
[Rh(NBD)Cl] ₂ + 17 ^{e)}	105	7	90	99,8	87,2
[Rh(NBD)Cl] ₂ + 17	135	6	99	96,8	57,0

a) Reakció körülmények: Rh/P/sztirol=1/4/4000, 0,05 mól sztirol, CO parciális nyomás=H₂
parciális nyomás=40 bar, oldószer: toluol.

b) Konverzió: (**24**+**25**+**26**)/**23** x 100.

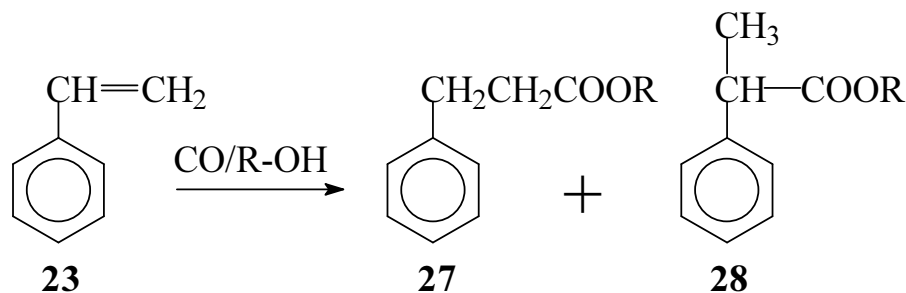
c) Kemoszelektivitás (aldehidre vonatkozó): (**24**+**25**)/(**24**+**25**+**26**) x 100.

d) Regioszelektivitás (elágazó láncú aldehidre vonatkozó): **25**/(**24**+**25**) x 100.

e) Hozzáadva két ekvivalens PPh₃.

3.3.1.3. Palládium-katalizált hidroalkoxikarbonilezési reakciók

Az izolált PdCl_2 (**16**) komplexet, ill. a tetrafoszfin (**17**) és $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ prekursor *in situ* reakciójából nyert katalizátort teszteltem sztírol hidroalkoxikarbonilezési reakciójában 130 °C hőmérsékleten és 140 bar CO nyomáson (25. ábra, 6. táblázat).



25. ábra. A sztírol hidroalkoxikarbonilezése

Az izolált PdCl_2 (**16**) komplexet alkalmazva a reagensként alkalmazott alkohol hasítja a ligandum foszfor-oxigén kötését, ez magyarázhatja a nagyon alacsony konverziót ($\leq 3\%$). A tetrafoszfin és $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ reakciójában képződő katalizátorrendszert 130 °C hőmérsékleten a fenti modellreakcióban alkalmazva elfogadható konverziókat kaptam. Korábbi vizsgálatokból ismert [1, 202], hogy az egyfogú tercier foszfinokra az elágazó láncú aldehidre, míg a kétfogú foszfinokra az egyenes láncú aldehidre vonatkoztatott nagyfokú regioszelektivitás a jellemző. Az alkalmazott reakciókörülmények között nem figyelhető meg számottevő regioszelektivitás. Az elágazó és a lineáris észterek hozzávetőlegesen 1:1 arányú képződése az egyfogú és a *cisz*-kelát típusú palládium komplexek egymás melletti jelenlétére utalnak.

6. táblázat. Palládium-katalizált hidroalkoxikarbonilezési reakciók ^{a)}

Katalizátor	Alkohol	R. idő (óra)	Konv. ^{b)} (%)	R _{elág.} ^{c)} (%)
(PdCl ₂) ₂ (16)	MeOH	48	–	–
(PdCl ₂) ₂ (16) ^{d)}	MeOH	48	2	50,0
(PdCl ₂) ₂ (16)	<i>t</i> BuOH	48	3	75,0
PdCl ₂ (PhCN) ₂ + 17	MeOH	48	39	62,3
PdCl ₂ (PhCN) ₂ + 17	MeOH	140	68	54,5
PdCl ₂ (PhCN) ₂ + 17	<i>t</i> BuOH	48	42	48,6
PdCl ₂ (PhCN) ₂ + 17	<i>t</i> BuOH	140	70	47,2

a) Reakció körülmények: Pd/P/sztirol/alkohol=1/2/2000/4000, 0,05 mól sztirol, CO nyomás=140 bar, Reakció hőmérséklet: 130 °C, oldószer: toluol.

b) Konverzió: (**27**+**28**)/**23** x 100.

c) Regioszelektivitás (elágazó láncú aldehidre vonatkozó): **28**/(**27**+**28**) x 100.

d) Hozzáadva két ekvivalens NaCl.

3.3.2. A csökkentett sp^3 karakterű foszfolok komplexei által katalizált homogénkatalitikus hidroformilezési reakciók

A komplexek tesztelésére modellvegyületként sztírolt használtam homogénkatalitikus hidroformilezési reakciókban (24. ábra, 7. táblázat). A katalizátorokat $PtCl_2(PhCN)_2$ és $[Rh(NBD)Cl]_2$ prekursorok, ill. a megfelelő foszfol ligandumok *in situ* reakciójával állítottam elő.

Bár a platina-monofoszfol katalizátorok, különösen pedig a ciklodimer difoszfint tartalmazó *in situ* rendszer katalitikus aktivitása nagyon alacsony, tesztelésük elvi jelentőségű, mert a sztérikusan gátolt monofoszfolok, ill. a 7-foszfánbornén típusú ligandumok alkalmazására a homogénkatalitikus reakciókban még nincs példa.

A foszfol ligandumok bázicitása a hidroformilezés kemo- és regioszelektivitására egyaránt hatással van. A **19** ligandumot tartalmazó platina katalizátorrendszer alacsony kemo- és regioszelektivitás értékeket eredményez: 81, ill. 28,5 %-ot (a regioszelektivitást az elágazó láncú aldehidre számítottam). A **20** ligandum esetében a kemoszelektivitás megegyezik a **19** ligandumnál tapasztalttal, a regioszelektivitás viszont számottevően javult, vagyis az elágazó láncú aldehid képződése a kedvezményezett. A **18** ligandum alkalmazása mind a kemo-, mind a regioszelektivitás értékek további javulását eredményezte: 90, ill. 85,5 %-ot kaptam.

A difoszfín (**22**) alkalmazása elhanyagolható aktivitással járt a platina-katalizált hidroformilezési reakcióban: a konverzió 130 óra reakció után 3 % volt.

A **18** és **19** ligandumokat tartalmazó, nagy aktivitású ródium katalizátorok a várt magas kemoszelektivitás értékeket adták. Az elágazó láncú aldehidre számított regioszelektivitás viszont erősen csökkent a **18** ligandum alkalmazása esetén.

7. táblázat. Sztírol hidroformilezése foszfoltartalmú platina és ródium katalizátorok jelenlétében ^{a)}

Katalizátor	Reakcióidő (óra)	Konverzió ^{b)} (%)	R _c ^{c)} (%)	R _{br} ^{d)} (%)
PtCl ₂ (PhCN) ₂ + 19 + SnCl ₂	130	21	81	28,5
PtCl ₂ (PhCN) ₂ + 20 + SnCl ₂	130	11	81	63
PtCl ₂ (PhCN) ₂ + 18 + SnCl ₂	130	48	90	85,5
PtCl ₂ (PhCN) ₂ + 22 + SnCl ₂	130	3	87	70
[Rh(NBD)Cl] ₂ + 19	20	99	99	80,5
[Rh(NBD)Cl] ₂ + 18	10	61	98,5	58

a) Reakció körülmények: 0,05 mmól katalizátor, Pt/P/SnCl₂=1/2/1, Rh/P=1/2, 100 mmól sztírol, oldószer: toluol, CO parciális nyomás=H₂ parciális nyomás=40 bar, reakció hőmérséklet: 100 °C.

b) Konverzió: (**24**+**25**+**26**)/**23** x 100.

c) Kemoszelektivitás (aldehidre vonatkozó): (**24**+**25**)/(**24**+**25**+**26**) x 100.

d) Regioszelektivitás (elágazó láncú aldehidre vonatkozó): **25**/(**24**+**25**) x 100.

4. Metodikai rész

4.1. A kísérleti munka során felhasznált anyagok előállítása, minősége

A kísérleteimhez használt *p-tert*-Bu-kalix[n]arének ($n=4,6,8$) és a trifluor-metán-szulfonsavanhidrid Aldrich, a metán-szulfonsavklorid, a toluol-4-szulfonsavklorid, a bróm-ecetsav-etilészter, a lítium-tetrahidro-aluminát és a klór-difenil-foszfín Fluka gyártmányú volt. A *p-tert*-Bu-kalix[4]arén dezalkilezését AlCl_3 alkalmazásával az irodalomban [196] leírtak szerint hajtottam végre. A $\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2$, $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ és $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2$ prekursorokat a leírt módszerek [203, 204] szerint állítottam elő. Az 1-arilfoszfol ligandumokat a BME Szerves Kémia Technológia Tanszék munkatársai az irodalomban megadott módon szintetizálták [188-190].

A katalitikus kísérletekhez oldószerként toluolt, más esetekben benzolt alkalmaztam vízmentesítés után. A vízmentesítés során ezeket az aromás oldószereket, ill. a hexánt Na és benzofenon jelenlétében refluxáltam, majd argon atmoszférában desztilláltam.

A piridin abszolútizálása három lépésben történt. Az oldószert egy napig KOH-on állni hagytam, majd finoman porított CaH_2 -ről refluxáltam addig, amíg H_2 fejlődést már nem tapasztaltam. Végül a piridint inert körülmények között átdesztilláltam.

A DMF vízmentesítését benzolt és vizet tartalmazó elegy többszöri azeotróp desztillációjával próbáltam megoldani. Az így nyert DMF víztartalma 0,5-0,7 mg/ml volt.

A tetrahidrofuránt és a kloroformot Na_2SO_4 -tal szárítottam, majd az oldószereket argon alatt desztilláltam.

Szintézisgázként víz- és oxigénmentesített szénmonoxid, valamint hidrogéngáz 1:1 arányú keverékét alkalmaztam. Az inert atmoszférát biztosító argon gázt „DEDUX-E” töltetű oszlopon oxigénmentesítettem, majd szilikagéllel és foszforpentoxiddal töltött csöveken keresztülvezetve szárítottam.

4.1.1. Az $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ vízmentesítése

100 ml-es főzőpohárba 20,4 g (0,2 mól) ecetsavanhidridet mértem be, majd keverés közben (elszívófülke alatt) 22,6 g (0,1 mól) $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ -t adtam hozzá. Másfél óra elteltével az elegyet Büchner szűrőn szűrtem, száraz éterrel mostam, és egy éjszakán át vákuumban szárítottam [205].

4.1.2. A $\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2$ előállítása

3g PtCl_2 -t 120 ml benzonitrilben 120 °C-on feloldva aranysárga, homogén oldat keletkezik. Amennyiben kevés szilárd maradékot tartalmaz, forrón szűrjük és állni hagyjuk. Néhány órai állás után sárga kristályok válnak ki, amelyek a további reakciókhoz megfelelő tisztaságúak. Benzolból átkristályosítva nagy tisztaságú termék nyerhető. Az átkristályosított termék mennyisége 4,5 g (hozam: 85 %).

4.1.3. A $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ előállítása

3g PdCl_2 -t 120 ml benzonitrilben 120 °C-on feloldva aranysárga, homogén oldat keletkezik. Amennyiben kevés szilárd maradékot tartalmaz, forrón szűrjük, és néhány órára állni hagyjuk. A kivált sárga kristályokat benzolból kristályosítjuk át. A reakció hozama 85 %.

4.2. A szintetizált vegyületek, ligandumok és komplexek előállítása, karakterizálása

4.2.1. A 5,11,17,23-tetra-*terc*-butil-25,27-bisz(trifiloxi)-26,28-dihidroxi-kalix[4]arén (5) előállítása

Inert körülmények között 649 mg (1 mmól) *p-terc*-Bu-kalix[4]arént feloldottam 30 ml száraz piridinben. Az oldatot lehűtöttem 0 °C-ra, 1,32 g (4,68 mmól) trifluor-metán-szulfonsavanhidridet adtam hozzá, majd 5 órán keresztül kevertettem. Kis mennyiségben fehér, porszerű anyag (piridínium só) vált ki, amit kiszűrtem. A világossárga szűrletet kb. 50 g jégre öntöttem. Azonnal fehér csapadék képződött, amit szűrtem és hideg vízzel mostam. A nyers terméket szárítottam, és összetételét ¹H NMR segítségével elemeztem. Tiszta **5** származékot oszlopkromatografálás (szilikagél, kloroform) után kaptam. Kitermelés: 775 mg (85 %).

Op.: 255 °C; IR (KBr, cm⁻¹): 3580 (ν_{OH}); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 20 °C): 0,91 (s, 18H, C(CH₃)₃); 1,34 (s, 18H, C(CH₃)₃); 3,53 (d, J=14 Hz, 4H, az ArCH₂Ar-ből a H_{eq}); 4,12 (brs, 2H, OH); 4,21 (d, J=14 Hz, 4H, az ArCH₂Ar-ből a H_{ax}); 6,80 (s, 4H, ArH); 7,19 (s, 4H, ArH); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 20 °C): 30,72 (C(CH₃)₃); 31,58 (C(CH₃)₃); 32,41 (CH₂); 34,01 (C(CH₃)₃); 34,09 (C(CH₃)₃); 119,10 (q, J(¹³C-¹⁹F)= 310 Hz, OSO₂CF₃); 125,86; 126,87; 127,76; 132,68; 141,39; 143,55; 149,75; 150,83; ¹⁹F NMR (282 MHz, CDCl₃, 20 °C): -74,52; FAB-MS: 912 (M⁺); 855 (M⁺ - *t*Bu); 778 (M⁺ - HSO₂CF₃); 762 (M⁺ - HSO₃CF₃); 722 (M⁺ - SO₂CF₃-*t*Bu); Elemanalízis a C₄₆H₅₄F₆O₈S₂-ra számítva (M=913,012): C, 60,51; H, 5,96; S, 7,02 %; Mért adatok: C, 60,38; H, 5,71; S, 6,80 %.

4.2.2. A 5,11,17,23-tetra-*terc*-butil-25,27-bisz(meziloxi)-26,28-dihidroxi-kalix[4]arén (6) előállítása

Inert körülmények között 649 mg (1 mmól) *p-terc*-Bu-kalix[4]arént feloldottam 30 ml száraz piridinben. Az oldatot lehűtöttem 0 °C-ra, 527 mg (4,6 mmól) metán-szulfonsavkloridot adtam hozzá, majd 5 órán keresztül kevertettem. Kis mennyiségben fehér, porszerű anyag (piridínium só) vált ki, amit kiszűrtem. A világossárga szűrletet kb. 50 g jégre öntöttem. Azonnal fehér csapadék képződött, amit szűrtem és hideg vízzel mostam. A nyers terméket szárítottam, és összetételét ¹H NMR segítségével elemeztem. Tiszta **6** származékot oszlopkromatografálás (szilikagél, kloroform) után kaptam. Kitermelés: 523 mg (65 %).

Op.: 253 °C; IR (KBr, cm⁻¹): 3525 (ν_{OH}); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 20 °C): 0,92 (s, 18H, C(CH₃)₃); 1,33 (s, 18H, C(CH₃)₃); 3,30 (s, 6H, CH₃); 3,51 (d, J=14,1Hz, 4H, az ArCH₂Ar-ből a H_{eq}); 4,29 (d, J=14,1Hz, 4H, az ArCH₂Ar-ből a H_{ax}); 4,49 (brs, 2H, OH); 6,80 (s, 4H, ArH (az OH-hoz képest *meta* helyzetű)); 7,15 (s, 4H, ArH (az OSO₂CH₃-hoz képest *meta* helyzetű)); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 20 °C): 30,82 (C(CH₃)₃); 31,67 (C(CH₃)₃); 33,10 (CH₂); 33,99 (C(CH₃)₃); 34,04 (C(CH₃)₃); 38,20 (CH₃SO₃); 125,66, 126,51; 127,94; 133,27; 141,28; 142,88; 149,84; 150,02; FAB-MS: 805 (M⁺ + H); Elemanalízis a C₄₆H₆₀S₂O₈-ra (M=805,06): C, 68,62; H, 7,51; S, 7,96 %; Mért adatok: C, 68,45; H, 7,67; S, 7,81 %.

4.2.3. A 5,11,17,23-tetra-*terc*-butil-25,27-bisz(toziloxi)-26,28-dihidroxi-kalix[4]arén (7) előállítása

Inert körülmények között 649 mg (1 mmól) *p-terc*-Bu-kalix[4]arént feloldottam 30 ml száraz piridinben. Az oldatot lehűtöttem 0 °C-ra, 877 mg (4,6 mmól) toluol-4-szulfonsavkloridot adtam hozzá, majd 5 órán keresztül kevertettem. Kis mennyiségben fehér, porszerű anyag (piridínium só) vált ki, amit kiszűrtem. A világossárga szűrletet kb. 50 g jégre öntöttem. Azonnal fehér

csapadék képződött, amit leszűrtem. A szilárd anyagot feloldottam kloroformban, és híg sósavval, majd nátrium-hidrogén-karbonát oldattal mostam. Magnézium-szulfáttal való szárítás után az oldószert vákuumban leszívattam. Kitermelés: 767 mg (80 %).

Op.: 295 °C; IR (KBr, cm^{-1}): 3575 (ν_{OH}); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 20 °C): 0,83 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 1,27 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 2,47 (s, 6H, ArCH_3); 3,04 (d, $J=14,2$ Hz, 4H, az ArCH_2Ar -ből a H_{eq}); 3,92 (d, $J=14,2$ Hz, 4H, az ArCH_2Ar -ből a H_{ax}); 4,52 (s, 2H, OH); 6,62 (s, 4H, ArH); 6,99 (s, 4H, ArH); 7,34 és 7,80 (AA'XX' spinrendszer, 8H, SO_3ArCH_3); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , 20 °C): 21,80 (SO_3ArCH_3); 30,80 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 31,64 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 32,14 (CH_2); 33,89 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 33,95 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 125,33; 126,03; 127,99; 128,53; 129,95; 133,16; 133,24; 141,98; 142,42; 145,30; 149,24; 149,95; FAB-MS: 956 (M^+); 802 ($\text{M}^+ - \text{SO}_2\text{ArCH}_2$); 648 ($\text{M}^+ - 2 \text{SO}_2\text{ArCH}_2$); Elemanalízis a $\text{C}_{58}\text{H}_{68}\text{S}_2\text{O}_8$ -ra ($\text{M}=957,29$): C, 72,77; H, 7,16; S, 6,7 %; Mért adatok: C, 72,55; H, 7,28; S, 6,52 %.

4.2.4. A 5,11,17,23,29,35,41,47-okta-*terc*-butil-49,50,51,52,53,-54,55,56-oktakisz(meziloxi)-kalix[8]arén (8) előállítása

Inert körülmények között 649 mg (1 mmól) *p-terc*-Bu-kalix[8]arént feloldottam 30 ml száraz piridinben. Az oldatot lehűtöttem 0 °C-ra, 1,375 g (12 mmól) metán-szulfonsavkloridot adtam hozzá, majd 5 órán keresztül kevertettem. Kis mennyiségben fehér, porszerű anyag (piridínium só) vált ki, amit kiszűrtem. A világossárga szűrletet kb. 50 g jégre öntöttem. Azonnal fehér csapadék képződött, amit szűrtem és hideg vízzel mostam. A nyers terméket szárítottam, és összetételét ^1H NMR segítségével elemeztem. Kitermelés: 740 mg (77 %).

Op.: 335 °C; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 20 °C): 1,08 (s, 72H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 2,96 (s, 24H, SO_3CH_3); 4,14 (s, 16H, ArCH_2Ar); 6,95 (s, 16H, ArH); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , 20 °C): 31,12 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 32,07 (CH_2); 34,40 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 38,46

(SO₃CH₃); 126,99; 133,44; 143,20; 149,69; FAB-MS: 1920 (M⁺); Elemanalízis a C₉₆H₁₂₈S₈O₂₄-ra (M=1922,54): C, 59,98; H, 6,71; S, 13,34 %; Mért adatok: C, 60,15; H, 6,53; S, 13,4 %.

4.2.5. A 25,26,27-trisz(trifiloxi)-28-hidroxi-kalix[4]arén (9) előállítás

Inert körülmények között 424 mg (1 mmól) kalix[4]arént feloldottam 30 ml száraz piridinben. Az oldatot lehűtöttem 0 °C-ra, 2,257 g (8 mmól) trifluor-metán-szulfonsavanhidridet adtam hozzá, majd 5 órán keresztül kevertettem. Kis mennyiségben fehér, porszerű anyag (piridínium só) vált ki, amit kiszűrtem. A világossárga szűrletet kb. 50 g jégre öntöttem. Azonnal fehér csapadék képződött, amit szűrtem és hideg vízzel mostam. A nyers terméket szárítottam, és összetételét ¹H NMR segítségével elemeztem. Kitermelés: 574 mg (70 %).

Op.: 185 °C; IR (KBr, cm⁻¹): 3625 (ν_{OH}); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 20 °C): 3,45 (d, J=14,5Hz, 2H, az ArCH₂Ar-ből a H_{eq}); 3,62 (s, 1H, ArOH); 3,92 (d, J=14,5 Hz, 2H, az ArCH₂Ar-ből a H_{ax}); 4,30 (s, 4H, ArCH₂Ar); A gyűrű (Ar-OH): 6,82 (t, J=7,5 Hz, 1H); 7,12 (d, J=7,5 Hz, 2H); B és D gyűrűk (Ar-OSO₂CF₃): 6,85 (dd, J_{orto}=7,5 Hz, J_{meta}=1,5 Hz, 2H); 6,96 (t, J=7,5 Hz, 2H); 7,18 (d, J=7,5 Hz, 2H); C gyűrű (Ar-OSO₂CF₃): 7,34 (t, J=7,6 Hz, 1H); 7,64 (d, J=7,6 Hz, 2H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 20 °C): 31,03 (CH₂); 36,18 (CH₂); 116,42; 120,58; 124,62; 127,43; 128,02; 129,06; 130,50; 131,09; 132,34; 132,91; 133,76; 134,23; 143,46; 151,95; ¹⁹F NMR (282 MHz, CDCl₃, 20 °C): -74,88; -76,94; Elemanalízis a C₃₁H₂₁F₉S₃O₁₀-ra (M=820,51): C, 45,38; H, 2,56; S, 11,72 %; Mért adatok: C, 45,20; H, 2,51; S, 11,81 %.

4.2.6. A 25,26,27-trisz(meziloxi)-28-hidroxi-kalix[4]arén (10) előállítása

Inert körülmények között 424 mg (1 mmól) kalix[4]arént feloldottam 30 ml száraz piridinben. Az oldatot lehűtöttem 0 °C-ra, 1,375 g (12 mmól) metánszulfonsavkloridot adtam hozzá, majd 5 órán keresztül kevertettem. Kis mennyiségben fehér, porszerű anyag (piridínium só) vált ki, amit kiszűrtem. A világossárga szűrletet kb. 50 g jégre öntöttem. Azonnal fehér csapadék képződött, amit szűrtem és hideg vízzel mostam. A nyers terméket szárítottam, és összetételét ^1H NMR segítségével elemeztem. Kitermelés: 556 mg (85 %).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 20 °C): 2,57 (s, 3H, CH_3); 2,89 (s, 6H, CH_3); 3,59 (d, $J=14,9$ Hz, 2H, az ArCH_2Ar -ből a H_{eq}); 4,26 (d, $J=14,9$ Hz, 2H, az ArCH_2Ar -ből a H_{ax}); 4,36 (s, 4H, ArCH_2Ar); FAB-MS: 659 ($\text{M}^+ + \text{H}$).

4.2.7. A 25,26,27-trisz(toziloxi)-28-hidroxi-kalix[4]arén (11) előállítása

Inert körülmények között 424 mg (1 mmól) kalix[4]arént feloldottam 30 ml száraz piridinben. Az oldatot lehűtöttem 0 °C-ra, 2,288 g (12 mmól) toluol-4-szulfonsavkloridot adtam hozzá, majd 5 órán keresztül kevertettem. Kis mennyiségben fehér, porszerű anyag (piridínium só) vált ki, amit kiszűrtem. A világossárga szűrletet kb. 50 g jégre öntöttem. Azonnal fehér csapadék képződött, amit leszűrtem. A szilárd anyagot feloldottam kloroformban, és híg sósavval, majd nátrium-hidrogén-karbonát oldattal mostam. Magnézium-szulfáttal való szárítás után az oldószert vákuumban leszívattam. Kitermelés: 665 mg (75 %).

Op.: 125 °C; IR (KBr, cm^{-1}): 3580 (ν_{OH}); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 20 °C): 2,46 (s, 9H, SO_3ArCH_3), 2,71 (d, $J=14,5$ Hz, 2H, az ArCH_2Ar -ből a H_{eq}); 3,28 (s, 1H, ArOH); 3,50 (d, $J=14,5$ Hz, 2H, az ArCH_2Ar -ből a H_{ax}); 3,58 és 3,71 (AB spinrendszer, $J=14,4$ Hz, 4H, ArCH_2Ar); A gyűrű (ArOH): 6,65 (t, $J=7,6$

Hz, 1H); 6,88 (d, $J=7,6$ Hz, 2H); B és D gyűrűk (Ar-OSO₂C₆H₄CH₃): 6,45 (dd, $J_{\text{orto}}=7,7$ Hz, $J_{\text{meta}}=1,4$ Hz, 2H); 6,62 (t, $J=7,7$ Hz, 2H); 6,85 (dd, $J_{\text{orto}}=7,7$ Hz, $J_{\text{meta}}=1,4$ Hz, 2H); C gyűrű (Ar-OSO₂C₆H₄CH₃): 7,09 (t, $J=7,8$ Hz, 1H); 7,33 (d, $J=7,8$ Hz, 2H); 7,30 és 7,63 (AA'XX' spin rendszer, 4H, SO₃ArCH₃); 7,33 és 7,68 (AA'XX' spin rendszer, 8H, SO₃ArCH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 20 °C): 21,77 (SO₃ArCH₃); 30,95 (CH₂); 35,45 (CH₂); 119,41; 124,61; 126,13; 126,18; 126,81; 127,99; 128,43; 128,61; 129,48; 129,68; 129,88; 129,96; 130,05; 131,76; 133,23; 133,77; 134,08; 145,36; 145,45; 145,55; 145,66; 152,07; FAB-MS: 887 (M⁺ + H); Elemanalízis a C₄₉H₄₂S₃O₁₀-ra (M=887,05): C, 66,35; H, 4,74; S, 10,84 %; Mért adatok: C, 66,21; H, 4,82; S, 10,62 %.

4.2.8. A 5,11,17,23-tetra-*terc*-butil-25-trifiloxi-26,27,28-trihidroxi-kalix[4]arén (12) előállítása

Inert körülmények között 456 mg (0,5 mmól) **5** származékot és 11,5 mg (0,01 mmól) Pd(PPh₃)₄ komplexet feloldottam 10 ml DMF-ben, majd 100 µl vizet adtam hozzá. A reakcióelegyet 60 °C-on 10 órán keresztül kevertettem, majd leszűrtem. A sárga szűrletet vákuumban leszívattam, és a maradékot oszlopkromatografáltam (szilikagél, kloroform). A nyers terméket szárítottam, és összetételét ¹H NMR segítségével elemeztem. Kitermelés: 195 mg (50 %).

Op.: 225 °C; IR (KBr, cm⁻¹): 3210 (ν_{OH}); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 20 °C): 0,96 (s, 9H, C(CH₃)₃); 1,12 (s, 9H, C(CH₃)₃); 1,25 (s, 18H, C(CH₃)₃); 3,45 (d, $J=14$ Hz, 2H, az ArCH₂Ar-ből a H_{eq}); 3,54 (d, $J=14$ Hz, 2H, az ArC'H₂Ar-ből a H_{eq}); 4,13 (d, $J=14$ Hz, 2H, az ArCH₂Ar-ből a H_{ax}); 4,30 (d, $J=14$ Hz, 2H, az ArC'H₂Ar-ből a H_{ax}); 6,86 (s, ArOH); A gyűrű: 6,91 (s, 2H); C gyűrű: 6,94 (s, 2H); B és D gyűrűk (AB spinrendszer): 7,06 (d, $J=2,3$ Hz, 2H); 7,11 (d, $J=2,3$ Hz, 2H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 20 °C): 30,74 (C(CH₃)₃); 31,27 (C(CH₃)₃); 31,55 (C(CH₃)₃); 32,35 (CH₂); 32,47 (CH₂); 33,93 (C(CH₃)₃); 33,98 (C(CH₃)₃); 34,22 (C(CH₃)₃); 125,60; 125,68; 125,95; 127,15; 127,21; 127,28; 127,58; 133,05; 141,13; 143,61; 144,14; 146,53; 148,97; 150,99; FAB-

MS: 780 (M^+); Elemanalízis a $C_{45}H_{53}F_3O_6S$ -re ($M=780,98$): C, 69,21; H, 7,10; S, 4,11 %; Mért adatok: C, 69,05; H, 7,2; S, 4,24 %.

4.2.9. Néhány 1H NMR és FAB-MS adat a tiszta állapotban nem elkülönített, csak többkomponensű elegyben azonosított minor termékekre:

5a: 1,17(s, 9H, $C(CH_3)_3$); 1,21 (s, 18H, 2x $C(CH_3)_3$); 1,23 (s, 9H, $C(CH_3)_3$);
5b: 0,99 (s, 9H, $C(CH_3)_3$); 1,14 (s, 9H, $C(CH_3)_3$); 1,27 (s, 9H, $C(CH_3)_3$); **6a:**
1,02 (s, 18H, $C(CH_3)_3$); 1,35 (s, 9H, $C(CH_3)_3$); 1,38 (s, 9H, $C(CH_3)_3$); 3,24 (s, 6H, OSO_2CH_3); 3,36 (d, 2H, az $ArCH_2Ar$ -ből a H_{eq}); 3,69 (d, 2H, az $ArCH_2Ar$ -ből a H_{eq}); 4,38 (d, 2H, az $ArCH_2Ar$ -ből a H_{ax}); 4,79 (d, 2H, az $ArCH_2Ar$ -ből a H_{ax}); 6,76 (s, 2H, ArH); 7,07 (s, 2H, ArH); 7,28 (s, 2H, ArH); 7,3 (s, 2H, ArH); FAB-MS: 805 ($M^+ + H$); **6b:** 1,25(s, 18H, $C(CH_3)_3$); 1,26 (s, 9H, $C(CH_3)_3$); 1,34 (s, 9H, $C(CH_3)_3$); 2,04 (s, 3H, OSO_2CH_3); 2,58 (s, 6H, OSO_2CH_3); 3,69 (d, $J=15,6$ Hz, 2H, az $ArCH_2Ar$ -ből a H_{eq}); 4,31 (s, 4H, $ArCH_2Ar$); 4,34 (d, $J=15,6$ Hz, 2H, az $ArCH_2Ar$ -ből a H_{ax}); 7,13 (s, 2H, ArH); 7,17 (dd, $J_{meta}=2,15$ Hz, 2H, ArH); 7,31 (dd, $J_{meta}=2,15$ Hz, 2H, ArH); 7,34 (s, 2H, ArH); FAB-MS: 883 ($M^+ + H$); **9a:** 3,68 (d, $J=14,3$ Hz, 4H, az $ArCH_2Ar$ -ből a H_{eq}); 4,57 (d, $J=14,3$ Hz, 4H, az $ArCH_2Ar$ -ből a H_{ax}); ^{19}F NMR (282 MHz, $CDCl_3$, 20 °C): -76,88; **10a:** 2,49 (s, 3H, CH_3); 2,67 (s, 3H, CH_3); 3,83 (d, $J=14$ Hz, 2H, az $ArCH_2Ar$ -ből a H_{eq}); 4,07 (d, $J=14$ Hz, 2H, az $ArCH_2Ar$ -ből a H_{eq}); 4,38 (d, $J=14$ Hz, 2H, az $ArCH_2Ar$ -ből a H_{ax}); 4,53 (d, $J=14$ Hz, 2H, az $ArCH_2Ar$ -ből a H_{ax}); FAB-MS: 581 ($M^+ + H$); **10b:** 3,34 (d, $J=13,9$ Hz, 2H, az $ArCH_2Ar$ -ből a H_{eq}); 4,73 (d, $J=13,9$ Hz, 2H, az $ArCH_2Ar$ -ből a H_{ax}); FAB-MS: 737 ($M^+ + H$).

4.2.10. A 5,11,17,23-tetra-*terc*-butil-25,26,27,28-tetrakis(2-difenilfoszfinoxi-etoxi)-kalix[4]arén (16) előállítása

Inert körülmények között 420 mg (0,51 mmól) **14**-et feloldottam 5 ml vízmentesített THF-ben, és hozzáadtam 412 μ l (5,1 mmól) piridint. Az oldatot 0 °C-ra hűtöttem, és 695 μ l (3,87 mmól) ClPPh₂-t csepegtettem hozzá. A reakcióelegyet 1 órán keresztül kevertettem, majd hagytam szobahőmérsékletre melegedni. A piridínium-klorid kiszűrése után az oldószeret leszívattam, és a maradékot feloldottam 6 ml toluolban. 7 ml hexán hozzáadására fehér csapadék vált ki, amit kiszűrtem. A szűrletről az oldószereket leszívattam, így fehér, szilárd anyagot kaptam. Ez a vegyület nagyon óvatos kezelést igényel, mert a ligandum foszfor-oxigén kötése igen könnyen hidrolizál. Hozam: 76%.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 20 °C): 0,99 (s, 36H, C(CH₃)₃); 2,86 (d, J=13Hz, 4H, az ArCH₂Ar-ből a H_{eq}); 3,99 (s, 8H, ArOCH₂); 4,10 (s, 8H, CH₂OPPh₂); 4,25 (d, J=13Hz, 4H, az ArCH₂Ar-ből a H_{ax}); 6,63 (s, 8H, Ar(kalix)); 7,05-7,76 (m, 40H, PPh₂); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 20 °C): 31,40 (a C(CH₃)₃ jele átfed az ArCH₂Ar jelével); 33,66 (C(CH₃)₃); 69,51 (d, ³J_{PC}=18Hz; ArOCH₂); 75,33 (d, ²J_{PC}=8Hz; CH₂OPPh₂); 124,56-151,33 (aromás szénatomok); ³¹P NMR (121,4 MHz, CDCl₃, 20 °C): 113,78 (s, OPPh₂); FAB-MS: 1627 (a mérés során oxidáció történt: a tetraoxid keletkezett); Elemanalízis a C₁₀₀H₁₀₈O₈P₄-re (M=1561,85): C, 76,90; H, 6,97; Mért adatok: C, 77,12; H, 6,68.

4.2.11. A 5,11,17,23-tetra-*terc*-butil-25,26,27,28-tetrakis(2-difenilfoszfino-etoxi)-kalix[4]arén (17) előállítása

Inert körülmények között 5 ml THF oldószerben ClPPh₂ és Li *in situ* reakciójában elkészítettem 4 mmól LiPPh₂ reagenst. Inert atmoszférában 720 mg (0,5 mmól) **15** származékot feloldottam 5 ml THF-ben, majd az oldatot 0 °C-on erőteljes kevertetés közben óvatosan a reagens oldatához csepegtettem. Az eredetileg mély bordó színű reagens oldat fokozatosan elszíntelenedett. A

reakcióelegyet hagytam szobahőmérsékletre melegedni, további 1 óráan keresztül kevertettem, majd 10 ml oxigénmentesített vizet adtam hozzá. A THF-et 30-40 °C hőmérsékleten, 40 Hgmm nyomáson leszívattam, és 10 ml kloroformot adtam a maradékhoz. A szerves és a vizes fázist elválasztottam egymástól. A szerves fázis oldószerét leszívattam, így fehér, ragacsos anyagot kaptam, amit oszlopkromatográfiás módszerrel tisztítottam (Al₂O₃, toluol). Hozam: 62 %.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 20 °C): 1,03 (s, 36H, C(CH₃)₃); 2,68 (t, J=8,2 Hz, 8H, CH₂PPh₂); 2,94 (d, J=12,8Hz, 4H, az ArCH₂Ar-ből a H_{eq}); 3,95 (s, 8H, OCH₂); 4,21 (d, J=12,8Hz, 4H, az ArCH₂Ar-ből a H_{ax}); 6,69 (s, 8H, Ar(kalix)); 7,10-7,60 (m, 40H, PPh₂); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 20 °C): 28,45 (d, ¹J_{PC}=13,2Hz; CH₂PPh₂); 31,42 (a C(CH₃)₃ jele átfed az ArCH₂Ar jelével); 33,81 (C(CH₃)₃); 71,37 (d, ²J_{PC}=28,8Hz; OCH₂); 124,94-152,47 (aromás szénatomok); ³¹P NMR (121,4 MHz, CDCl₃, 20 °C): -22,99 (s, PPh₂); FAB-MS: 1562 (a mérés során oxidáció történt: a tetraoxid keletkezett); Elemanalízis a C₁₀₀H₁₀₈O₄P₄-re (M=1497,85): C, 80,19; H, 7,27; Mért adatok: C, 80,53; H, 7,75.

4.2.12. A (PtCl₂)₂(16) komplex előállítás

234 mg (0,15 mmól) **16** ligandumot, ill. 142 mg (0,3 mmól) PtCl₂(PhCN)₂-t feloldottam 5 ml, ill. 40 ml THF-ben, majd a ligandum oldatát lassan a prekursor oldatához adtam. Félórai kevertetés után az oldószer leszívásával a reakcióelegy térfogatát kb. 3 cm³-re csökkentettem. 10 ml hexán hozzáadására világossárga csapadék vált ki, amit kiszűrtem. Hozam: 85%.

Op.: 250 °C; néhány NMR adat: ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 20 °C): 2,75 (d, J=13 Hz, 2H, az ArCH₂Ar-ből a H_{eq}); 3,04 (d, J=13Hz, 2H, az ArCH₂Ar-ből a H_{eq}); 3,75 (d, J=13Hz, 2H, az ArCH₂Ar-ből a H_{ax}); 4,69 (d, J=13Hz, 2H, az

ArCH₂Ar-ből a H_{ax}); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 20 °C): 31,32 (C(CH₃)₃); 33,81 (C(CH₃)₃); 69,27 (ArOCH₂); 73,49 (CH₂OPPh₂); ³¹P NMR (121,4 MHz, CDCl₃, 20 °C): 85,8 (s, PPh₂); FAB-MS: 1986 (M - 3Cl)⁺; Elemanalízis a C₁₀₀H₁₀₈O₈P₄Pt₂Cl₄-re (M=2093,82): C, 57,36; H, 5,20; Cl, 6,77; Mért adatok: C, 57,08; H, 5,06; Cl, 7,15.

4.2.13. A (PdCl₂)₂(16) komplex előállítása

234 mg (0,15 mmól) **16** ligandumot feloldottam 5 ml THF-ben. 115 mg (0,3 mmól) PdCl₂(PhCN)₂-t megpróbáltam feloldani 40 ml THF-ben, de nem kaptam tiszta, átlátszó oldatot. A ligandum oldatát lassan a prekursor szuszpenziójához adtam. Félórai kevertetés után az oldatot leszűrtem, és az oldószer leszívásával a szűrlet térfogatát kb. 3 cm³-re csökkentettem. 10 ml hexán hozzáadására sárga csapadék vált ki, amit kiszűrtem. Hozam: 91 %.

Néhány NMR adat: ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 20 °C): 2,74 (d, J=13 Hz, 2H, az ArCH₂Ar-ből a H_{eq}); 3,02 (d, J=13Hz, 2H, az ArCH₂Ar-ből a H_{eq}); 3,72 (d, J=13Hz, 2H, az ArCH₂Ar-ből a H_{ax}); 4,72 (d, J=13Hz, 2H, az ArCH₂Ar-ből a H_{ax}); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 20 °C): 31,30 (C(CH₃)₃); 33,75 (C(CH₃)₃); 69,20 (ArOCH₂); 73,50 (CH₂OPPh₂); ³¹P NMR (121,4 MHz, CDCl₃, 20 °C): 112,7 (s, PPh₂); Elemanalízis a C₁₀₀H₁₀₈O₈P₄Pd₂Cl₄-re (M=1916,50): C, 62,67; H, 5,68; Cl, 7,40; Mért adatok: C, 62,88; H, 5,90; Cl, 7,51.

4.2.14. A *transz*-PtCl₂(19)₂ komplex előállítása

60 mg (0,2 mmól) **19** ligandumot feloldottam 4 ml szobahőmérsékletű, míg 47,2 mg (0,1 mmól) PtCl₂(PhCN)₂-t 8 ml refluxáló benzolban. A ligandum oldatát lassan a prekursor forró oldatához adtam. A reakcióelegyet 6 órán keresztül kevertettem, majd lehűtöttem szobahőmérsékletre. Világossárga csapadék vált ki, amit kiszűrtem és benzolból átkristályosítottam. Hozam: 32 %.

^{31}P NMR: lsd. a 2. táblázatot a Kísérleti részben; Elemanalízis a $\text{C}_{40}\text{H}_{58}\text{P}_2\text{PtCl}_2$ -re ($M=866,83$): C, 55,42; H, 6,74; Cl, 8,18; Mért adatok: C, 55,77; H, 6,91; Cl, 7,93.

4.2.15. A *transz*- $\text{PtCl}_2(\mathbf{21})_2$ komplex előállítása

60 mg (0,2 mmól) **21** ligandumot feloldottam 4 ml szobahőmérsékletű, míg 47,2 mg (0,1 mmól) $\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2$ -t 8 ml refluxáló benzolban. A ligandum oldatát lassan a prekursor forró oldatához adtam. A reakcióelegyet 6 órán keresztül kevertetem, majd lehűtöttem szobahőmérsékletre. Világossárga csapadék vált ki, amit kiszűrtem és benzolból átkristályosítottam. Hozam: 45 %.

^{31}P NMR: lsd. a 2. táblázatot a Kísérleti részben; Elemanalízis a $\text{C}_{40}\text{H}_{58}\text{P}_2\text{PtCl}_2$ -re ($M=866,83$): C, 55,42; H, 6,74; Cl, 8,18; Mért adatok: C, 55,70; H, 6,95; Cl, 7,86.

4.2.16. A *cisz*- $\text{PtCl}_2(\mathbf{21})(\text{PhCN})$ komplex előállítása

60 mg (0,2 mmól) **21** ligandumot feloldottam 4 ml szobahőmérsékletű, míg 47,2 mg (0,1 mmól) $\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2$ -t 8 ml refluxáló benzolban. A ligandum oldatát lassan a prekursor forró oldatához adtam. A reakcióelegyet lehűtöttem szobahőmérsékletre. Világossárga csapadék vált ki, amit kiszűrtem és benzolból átkristályosítottam. Hozam: 27 %.

^{31}P NMR: lsd. a 2. táblázatot a Kísérleti részben; Elemanalízis a $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{NPPtCl}_2$ -re ($M=669,53$): C, 48,44; H, 5,12; N, 2,09; Cl, 10,59; Mért adatok: C, 48,67; H, 5,04; N, 2,41; Cl, 9,88.

4.3. A katalitikus kísérletek kivitelezése

A nyomás alatt végzett kísérletekhez 150 ml-es rozsdamentes acélból (18/8/2 Cr/Ni/Mo) készült autoklávot alkalmaztam. A hőközlést elektromos fűtéssel biztosítottam.

4.3.1. Hidroformilezési kísérletek

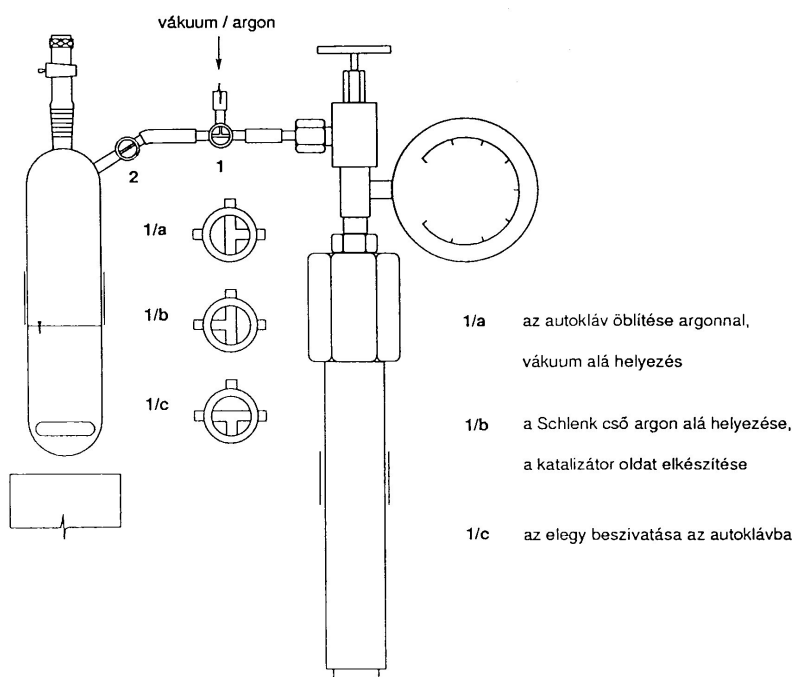
Mivel az alkalmazott katalizátorok rendkívül oxigénérzékenyek, a kísérletek reprodukálhatósága céljából olyan bemérési módszert alkalmaztam, amelynek segítségével a feloldott katalizátor a kísérlet során inerten mozgatható, az oxigénnel való érintkezés kizárható. Az autoklávot egy hollandi-anyás csatlakozó és egy T-furatú csap segítségével kötöttem össze a Schlenk-csővel (26. ábra). A katalitikus kísérlet végrehajtására egy jellemző példa a következő:

Egy szilikongumis mintavevővel ellátott Schlenk-csőbe 26,2 mg (0,0125 mmól) $(\text{PtCl}_2)_2$ (**16**) komplexet és 4,7 mg (0,025 mmól) SnCl_2 -t mértem, majd argon alá helyeztem (1/b állás, 2. csap nyitva), és 15 ml toluolt, ill. 5,5 ml (0,05 mól) sztirol szubsztrátumot injektáltam hozzá. A 2 jelű csap elzárása után a háromállású csap 1/a helyzetében az autoklávot többször öblítettem, végül vákuum alá helyeztem. A háromállású csapot 1/c helyzetbe fordítva a 2-es csap kinyitásával a katalitikus elegyet az autoklávba szívattam. A túszelepet lezárva az autoklávot acélkapilláris segítségével a nagynyomású szintézisgázt tartalmazó palackhoz kapcsoltam. A vezeték öblítése után a nyomást 80 bar-ra állítottam, majd az autoklávot olajfürdőbe helyeztem. A reakcióelegy keveredését az előzőleg autoklávba helyezett mágneses keverővel biztosítottam. A reakció lejátszódását a nyomás csökkenésével követtem. A reakció lefutása után az autoklávot lehűtöttem, nyomásmentesítettem, és az elegyet gázkromatográfiás módszerrel azonnal elemeztem.

4.3.2. Hidroalkoxikarbonilezési kísérletek

A katalitikus kísérlet végrehajtására egy tipikus példa:

A kísérlet során 24 mg (0,0125 mmól) $(\text{PdCl}_2)_2$ (**16**) komplexet mértem egy 150 ml-es mágneskeverővel ellátott autoklávba, argon áramoltatás mellett hozzáadtam 10 ml toluolt, 5,5 ml sztírolt, valamint 4 ml (0,1 mól) metanolt és 1 csepp tömény sósavat. Ezt követően az autoklávot 140 bar nyomás alá helyeztem, majd olajfürdőn a kívánt hőmérsékletre melegítettem. A reakció lejátszódását a nyomás csökkenésével követtem. A kísérlet befejeztével az autoklávot lehűtöttem, leengedtem a szénmonoxidot, és a reakcióelegy összetételét gázkromatográfiás módszerrel azonnal analizáltam.



26. ábra. Inert bemérés az autoklávba

4.4. Műszeres analitikai vizsgálatok

Az ^1H , ^{13}C , ^{31}P és ^{19}F NMR spektrumok Varian Unity 300 spektrométerrel készültek. Oldószerként általában CDCl_3 -at, a hőmérsékletfüggő vizsgálatok során pedig d_8 -toluolt alkalmaztam. A kémiai eltolódásokat δ skálán [ppm] adtam meg. Az ^1H eltolódás értékeket a CDCl_3 nem deuterált maradékának jeléhez, 7,24 ppm-hez viszonyítva adtam meg. A ^{13}C kémiai eltolódásokat a CDCl_3 77,0 ppm-nél megjelenő sávjára vonatkoztattam. A ^{31}P NMR adatokat a külső referenciaként alkalmazott 85 %-os ortofoszforsav jeléhez képest adtam meg úgy, hogy a nagyobb térerő felé haladva a kémiai eltolódás csökken. A ^{19}F spektrumok referenciája a $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_5$ -63,75 ppm-nél jelenkező sávja volt. Az IR spektrumok KBr pasztillában Specord 75 típusú spektrométerrel készültek. A FAB-MS spektrumokat egy ZAB-2SEQ spektrométer szolgáltatta. A minták elemanalízise egy 1108 Carlo-Erba típusú műszeren történt.

A katalitikus kísérletekben a reakcióelegy összetételét gázkromatográfiás módszerrel határoztam meg. A gázkromatográfiás felvételek Hewlett Packard 5830A típusú gázkromatográfon készültek, lángionizációs, ill. hővezetőképességi detektorral. A kolonna OV-1/101 típusú volt, hossza 25 m. A felfűtés 100 °C-tól 300 °C-ig 10 °C/perc fűtési sebességgel történt. A vivőgáz argon volt, áramlási sebessége 2 ml/perc.

5. Összefoglalás

A homogénkatalitikus reakciók szelektivitás (kemo-, regio-, enantio-) értékeit adott reakciókörülmények között a katalizátorként alkalmazott átmenetifém komplexben a központi atomhoz kapcsolódó ligandumok sztérikus és elektronikus tulajdonságai határozzák meg.

Doktori munkám alapvető célja különleges tulajdonságokkal rendelkező, új típusú (kalixarén- és foszfol-bázisú) foszfortartalmú ligandumok előállítása volt. Vizsgáltam a szintetizált ligandumok koordinációs kémiáját, és az átmenetifém komplexeket katalizátorként homogénkatalitikus karbonilezési (hidroformilezési és hidroalkoxikarbonilezési) reakciókban alkalmaztam. Elért eredményeim a következő pontokban foglalhatók össze.

1. A *p-terc*-Bu-kalix[4]arénből 1,3-diésztereket (dimezilátot, ditriflátot és ditozilátot) szelektíven állítottam elő, és a váz módosításával tri-, ill. tetraésztereket jó hozammal szintetizáltam. A ditriflát szelektív hidrolízisével monoésztert állítottam elő.
2. A *p-terc*-Bu-kalix[6]arén, ill. a *p-terc*-Bu-kalix[8]arén esetében egy kivételtől eltekintve a vázak nagyfokú flexibilitása miatt nem tudtam szelektív reakciót végrehajtani. A kalix[8]arén oktamezilátot izoláltam és karakterizáltam.
3. Különböző NMR technikák segítségével megállapítottam az izolált származékok konformációját: a diészterek „pinched cone”, a triészterek részleges kúp, míg a monotriflát és a tetraészterek kúp konformációban rögzültek.
4. Megállapítást nyert az 1,3-diészterek „pinched cone” konformerjének nagyfokú termodinamikai stabilitása (100 °C-ig).
5. Teljes mértékben szubsztituált *p-terc*-Bu-kalix[4]arén származékokból tetrafoszfinit és tetrafoszfin ligandumokat állítottam elő.

6. Vizsgáltam a fenti ligandumok reakcióit platina, palládium és ródium átmenetifémekkel. A tetrafoszfinit ligandum kétmagvú platina és palládium komplexeit izoláltam és karakterizáltam.
7. Tanulmányoztam csökkentett sp^3 karakterű foszforatomot tartalmazó foszfoloknak $PtCl_2(PhCN)_2$, ill. $[Rh(NBD)Cl]_2$ prekursorokkal való reakcióját. A vizsgált foszfolok bázicitása (aromás jellege) és reakcióképessége között szoros összefüggést tapasztaltam.
8. Megállapítottam, hogy a platinával való reakciókban az elsődlegesen keletkező termékek *cisz*- $PtCl_2(\text{foszfol})(PhCN)$ típusú komplexek. A belépő második foszfol ligandum *transz* helyzetben koordinálódott az elsőhöz, így *transz*- $PtCl_2(\text{foszfol})_2$ típusú komplexek keletkeztek.
9. A kalixarén-, ill. foszfol-bázisú ligandumok platina és ródium komplexeit sztirol hidroformilezési reakciójában teszteltem. Bár ezen rendszerek aktivitása alacsony volt, a kalixarén-bázisú ródiumtartalmú komplexek esetében nagyon jó kemoszelektivitás értékeket kaptam. A regioszelektivitás értékek erős hőmérsékletfüggést mutattak.
10. A kalixarén-bázisú palládium komplexek hatékonyságát sztirol hidroalkoxikarbonilezési reakciójában vizsgáltam. A reagensként alkalmazott alkohol hasítja a foszfinit ligandum foszfor-oxigén kötését, és ez nagyon alacsony konverziót eredményezett.

Irodalomjegyzék

- [1] B. Cornils; *New Synthesis with Carbon Monoxide*, J. Falbe (Ed.), Springer Verlag, Berlin, 1980.
- [2] H. Brunner, W. Zettlmeier; *Handbook of Enantioselective Catalysis with Transition Metal Compounds*, VCH, Weinheim, 1993.
- [3] S. Gladiali, J. C. Bayón, C. Claver; *Tetrahedron: Asymmetry*, **6** (1995) 1453.
- [4] F. Agbossou, J.-F. Carpentier, A. Mortreux; *Chem. Rev.*, **95** (1995) 2485.
- [5] C. Botteghi, S. Paganelli, A. Schionato, M. Marchetti; *Chirality*, **3** (1991) 355.
- [6] C. Botteghi, G. Consiglio, P. Pino; *Chimia*, **26** (1972) 141.
- [7] I. Ogata, Y. Ikeda; *Chem. Lett.*, (1972) 487.
- [8] G. Consiglio, P. Pino; *Top. Curr. Chem.*, **105** (1982) 77.
- [9] J. Chatt, B. L. Shaw; *J. Chem. Soc.*, (1962) 5075.
- [10] J. Chatt, R. S. Coffey, A. Gough, D. T. Thompson; *J. Chem. Soc. A*, (1968) 190.
- [11] G. Dolchetti, R. Pietropaolo, U. Belluco; *Inorg. Chem.*, **9** (1970) 553.
- [12] F. R. Hartley; *The Chemistry of Platinum and Palladium*, Appl. Science Publ., London, 1973.
- [13] G. Booth, J. Chatt; *Proc. Chem. Soc.*, (1961) 67.
- [14] G. Booth, J. Chatt; *J. Chem. Soc. A*, (1966) 634.
- [15] P. E. Garrou, R. F. Heck; *J. Am. Chem. Soc.*, **98** (1976) 4115.
- [16] J. C. Bailar Jr.; *J. Am. Chem. Soc.*, **89** (1967) 1592.
- [17] I. Schwager, J. F. Knifton; *J. Catal.*, **45** (1976) 256.
- [18] G. Consiglio, W. Arber, P. Pino; *Chem. Ind. (Milano)*, **60** (1978) 396.
- [19] G. Consiglio, P. Pino; *Isr. J. Chem.*, **15** (1977) 221.
- [20] G. Consiglio, P. Pino; *Helv. Chim. Acta*, **59** (1976) 642.
- [21] P. Pino; *Swiss Pat.*, (1979) 614186.
- [22] P. Haelg, G. Consiglio, P. Pino; *J. Organomet. Chem.*, **296** (1985) 281.

- [23] C. U. Pittman, Y. Kawabata, L. I. Flowers; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 473.
- [24] S. Gladiali, D. Fabbri, L. Kollár; *J. Organomet. Chem.*, **491** (1995) 91.
- [25] L. Kollár, J. Bakos, I. Tóth, B. Heil; *J. Organomet. Chem.*, **350** (1988) 277.
- [26] L. Kollár, P. Sándor, G. Szalontai; *J. Mol. Catal.*, **67** (1991) 191.
- [27] J. K. Stille, H. Su, P. Brechot, G. Parrinello, L. S. Hegedus; *Organometallics*, **10** (1991) 1183.
- [28] F. Ancillotti, M. Lami, M. Marchionna; *J. Mol. Catal.*, **58** (1990) 331.
- [29] F. Ancillotti, M. Lami, M. Marchionna; *J. Mol. Catal.*, **63** (1990) 37.
- [30] F. Ancillotti, M. Lami, M. Marchionna; *J. Mol. Catal.*, **66** (1991) 37.
- [31] C. Botteghi, S. Paganelli, U. Matteoli, A. Scrivanti, R. Ciorciaro, L. M. Venanzi; *Helv. Chim. Acta*, **73** (1990) 284.
- [32] C. Salomon, G. Consiglio, C. Botteghi, P. Pino; *Chimia*, **27** (1973) 215.
- [33] M. Tanaka, Y. Ikeda, I. Ogata; *Chem. Lett.*, (1975) 1115.
- [34] G. Consiglio, F. Morandini, M. Scalone, P. Pino; *J. Organomet. Chem.*, **279** (1985) 193.
- [35] T. V. RajanBabu, T. A. Ayers; *Tetrahedron Lett.*, **35** (1994) 4295.
- [36] G. J. H. Buisman, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen; *Tetrahedron: Asymmetry*, **4** (1993) 1625.
- [37] G. J. H. Buisman, E. J. Vos, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1995) 409.
- [38] S. Gladiali, A. Dore, D. Fabbri, O. De Lucchi, M. Manassero; *Tetrahedron: Asymmetry*, **5** (1994) 511.
- [39] N. Sakai, S. Mano, K. Nozaki, H. Takaya; *J. Am. Chem. Soc.*, **115** (1993) 7033.
- [40] N. Sakai, K. Nozaki, H. Takaya; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1994) 395.
- [41] J. Tsuji, M. Morikawa, J. Kiji; *Tetrahedron Lett.*, (1963) 1437.
- [42] K. Bittler, N. V. Kutepow, K. Neubauer, H. Reis; *Angew. Chem.*, **80** (1968) 352.
- [43] Y. Sugi, K. Bando, S. Shin; *Chem. and Ind.*, (1975) 397.

- [44] Y. Sugi, K. Bando; *Chem. Letters*, (1976) 727.
- [45] J. F. Knifton; *J. Org. Chem.*, **41** (1976) 2886.
- [46] J. F. Knifton; *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **55** (1978) 496.
- [47] S. Oi, M. Nomura, T. Aiko, Y. Inoue; *J. Mol. Cat. A: Chem.*, **115** (1997) 289.
- [48] J. Tsuji; *Palladium Reagents and Catalysts*, J. Wiley&Sons, 1995.
- [49] C. Botteghi, G. Consiglio, P. Pino; *Chimia*, **27** (1973) 477.
- [50] T. Hayashi, M. Tanaka, I. Ogata; *Tetrahedron Lett.*, **41** (1978) 3925.
- [51] T. Hayashi, M. Tanaka, I. Ogata; *J. Mol. Catal.*, **26** (1984) 17.
- [52] H. Zhou, S. Lu, J. Hou, J. Cheng, H. Fu, H. Wang; *Chem. Lett.*, **5** (1996) 339.
- [53] H. Zhou, J. Hou, J. Cheng, S. Lu, H. Fu, H. Wang; *J. Organomet. Chem.*, **543** (1997) 227.
- [54] J. Tsuji, M. Morikawa, N. Iwamoto; *J. Am. Chem. Soc.*, **86** (1964) 2095.
- [55] G. D. Andreetti, R. Ungaro, A. Pochini; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1979) 1005.
- [56] G. D. Andreetti, G. Calestani, F. Ugozzoli, A. Arduini, E. Ghidini, A. Pochini, R. Ungaro; *J. Inclusion Phenom.*, **5** (1987) 123.
- [57] R. G. Janssen, J. P. M. van Duynhoven, W. Verboom, G. J. van Hummel, S. Harkema, D. N. Reinhoudt; *J. Am. Chem. Soc.*, **118** (1996) 3666.
- [58] H. Kammerer, G. Happel, F. Ceasar; *Makromol. Chem.*, **162** (1972) 179.
- [59] G. Happel, B. Mathiasch, H. Kammerer; *Makromol. Chem.*, **176** (1975) 3317.
- [60] J. H. Munch; *Makromol. Chem.*, **178** (1977) 69.
- [61] C. D. Gutsche, B. Dhawan, K. H. No, R. Muthukrishnan; *J. Am. Chem. Soc.*, **103** (1981) 3782.
- [62] R. Ungaro, A. Pochini, G. D. Andreetti, P. Domiano; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, (1985) 197.
- [63] M. Coruzzi, G. D. Andreetti, V. Bocchi, A. Pochini, R. Ungaro; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, (1982) 1133.
- [64] C. D. Gutsche, L. J. Bauer; *J. Am. Chem. Soc.*, **107** (1985) 6052.
- [65] C. D. Gutsche, L. J. Bauer; *Tetrahedron Lett.*, **22** (1981) 4763.

- [66] C. Alfieri, E. Dradi, A Pochini, R. Ungaro; *Gazz. Chim. Ital.*, **119** (1989) 335.
- [67] C. Jaime, J. de Mendoza, P. Prados, P. M. Nieto, C. Sanchez; *J. Org. Chem.*, **56** (1991) 3372.
- [68] S. Kanamathareddy, C. D. Gutsche; *J. Org. Chem.*, **59** (1994) 3871.
- [69] C. D. Gutsche; *Calixarenes*, In *Monographs in Supramolecular Chemistry*, J. F. Stoddart (Ed.), The Royal Society of Chemistry: London, 1989.
- [70] V. Böhmer; *Angew. Chem.*, **107** (1995) 785.
- [71] J. Vicens, V. Böhmer; *Calixarenes, a Versatile Class of Macrocyclic Compound*, Topics In *Inclusion Science*, Kluwer Academic Press: Dordrecht, 1991.
- [72] A. Ikeda, S. Shinkai; *Chem. Rev.*, **97** (1997) 1713.
- [73] C. D. Gutsche; *Calixarenes Revisited*, In *Monographs in Supramolecular Chemistry*, J. F. Stoddart (Ed.), The Royal Society of Chemistry: London, 1998.
- [74] C. Rizzoli, G. D. Andreetti, R. Ungaro, A. Pochini; *J. Mol. Struct.*, **82** (1982) 133.
- [75] M. A. McKervey, E. M. Seward, G. Ferguson, B. L. Ruhl; *J. Org. Chem.*, **51** (1986) 3581.
- [76] R. Ungaro, A. Pochini, G. D. Andreetti; *J. Inclusion Phenom.*, **2** (1984) 199.
- [77] G. Calestani, F. Ugozzoli, A. Arduini, E. Ghidini, R. Ungaro; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1987) 344.
- [78] M. A. McKervey, E. M. Seward, G. Ferguson, B. L. Ruhl, S. J. Harris; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 388.
- [79] V. Bocchi, D. Foia, A. Pochini, R. Ungaro; *Tetrahedron*, **38** (1982) 373.
- [80] C. D. Gutsche, B. Dhawan, J. A. Levine, K. H. No, L. J. Bauer; *Tetrahedron*, **39** (1983) 409.
- [81] T. Harada, J. M. Rudzinski, S. Shinkai; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, (1992) 2109.

- [82] J. C. van Loon, L. C. Groenen, S. S. Wijmenga, W. Verboom, D. N. Reinhoudt; *J. Am. Chem. Soc.*, **113** (1991) 2378.
- [83] J. Blixt, C. Detellier; *J. Am. Chem. Soc.*, **116** (1994) 11957.
- [84] A. Soi, W. Bauer, H. Mauser, C. Moll, F. Hampel, A. Hirsch; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, (1998) 1471.
- [85] K. H. No, C. D. Gutsche; *J. Org. Chem.*, **47** (1982) 2713.
- [86] T. Kusano, M. Tabatabai, Y. Okamoto, V. Böhmer; *J. Am. Chem. Soc.*, **121** (1999) 3789.
- [87] A. Vrielink, P. W. Coddling, C. D. Gutsche, L.-g. Lin; *J. Inclusion Phenom.*, **4** (1986) 199.
- [88] C.-m. Shu, W.-c. Liu, M.-C. Ku, F.-s. Tang, M.-l. Yeh, L.-g. Lin; *J. Org. Chem.*, **59** (1994) 3730.
- [89] J. O. Magrans, J. de Mendoza, M. Pons, P. Prados; *J. Org. Chem.*, **62** (1997) 4518.
- [90] C. D. Gutsche, L.-g. Lin; *Tetrahedron*, **42** (1986) 1633.
- [91] L. C. Groenen, J.-D. van Loon, W. Verboom, S. Harkema, A. Casnati, R. Ungaro, A. Pochini, F. Ugozzoli, D. N. Reinhoudt; *J. Am. Chem. Soc.*, **113** (1991) 2385.
- [92] J. S. Rogers, C. D. Gutsche; *J. Org. Chem.*, **57** (1992) 3152.
- [93] S. Kanamathareddy, C. D. Gutsche; *J. Org. Chem.*, **57** (1992) 3160.
- [94] R. G. Janssen, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, A. Casnati, M. Freriks, A. Pochini, F. Ugozzoli, R. Ungaro, P. M. Nieto, M. Carramolino, F. Cuevas, P. Prados, J. de Mendoza; *Synthesis*, (1993) 380.
- [95] R. G. Janssen, W. Verboom, B. T. G. Lutz, J. H. van der Maas, M. Maczka, J. P. M. van Duynhoven, D. N. Reinhoudt; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, (1996) 1869.
- [96] Z.-t. Huang, G.-q. Wang; *Synth. Commun.*, **24** (1994) 11.
- [97] C. D. Gutsche, L. J. Bauer; *J. Am. Chem. Soc.*, **107** (1985) 6059.
- [98] G. M. L. Consoli, F. Cunsolo, M. Piattelli, P. Neri; *J. Org. Chem.*, **61** (1996) 2195.
- [99] R. Mutukrishnan, C. D. Gutsche; *J. Org. Chem.*, **44** (1979) 3962.

- [100] G. Alfieri, E. Dradi, A. Pochini, R. Ungaro, G. D. Andreetti; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 1075.
- [101] F. Cunsolo, M. Piattelli, P. Neri; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1994) 1917.
- [102] H. Otsuka, K. Araki, S. Shinkai; *J. Org. Chem.*, **59** (1994) 1542.
- [103] T. Saiki, K. Goto, R. Okazaki; *Chem. Lett.*, (1996) 993.
- [104] H. Ross, U. Lüning; *Tetrahedron*, **52** (1996) 10879.
- [105] U. Lüning, H. Ross, I. Thondorf; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, (1998) 1313.
- [106] M. Pitarch, V. McKee, M. Nieuwenhuyzen, M. A. McKervey; *J. Org. Chem.*, **63** (1998) 946.
- [107] M. M. Olmstead, G. Sigel, H. Hope, X. Xu, P. P. Power; *J. Am. Chem. Soc.*, **107** (1985) 8087.
- [108] V. Böhmer, H. Goldmann, W. Vogt; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 667.
- [109] H. Goldmann, W. Vogt, E. Paulus, V. Böhmer; *J. Am. Chem. Soc.*, **110** (1988) 6811.
- [110] A. Bader, E. Lindner; *Coord. Chem. Rev.*, **108** (1991) 27.
- [111] S. C. Haefner, K. R. Dunbar, C. Bender; *J. Am. Chem. Soc.*, **113** (1991) 9540.
- [112] H. Werner, A. Hampp, B. Windmüller; *J. Organomet. Chem.*, **435** (1992) 169.
- [113] O. Reiser; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **32** (1993) 547.
- [114] S. R. Gilbertson, G. Chen, M. McLoughlin; *J. Am. Chem. Soc.*, **116** (1994) 4481.
- [115] E. Lindner, H. Norz; *Chem. Ber.*, **123** (1990) 459.
- [116] D. Matt, M. Huhn, J. Fischer, J. D. Cian, W. Klaui, I. Tkatchenko, M. C. Bonnet; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1993) 1173.
- [117] P. von Matt, A. Pfaltz; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **32** (1993) 566.
- [118] E. M. Hyde, B. L. Shaw; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1978) 1696.
- [119] H. K. A. C. Coolen, P. W. N. M. van Leeuwen, R. J. M. Nolte; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **31** (1992) 905.

- [120] M. Sawamura, H. Nagata, H. Sakamoto, Y. Ito; *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992) 2586.
- [121] M. T. Reetz, J. Rudolph; *Tetrahedron: Asymmetry*, **4** (1993) 2405.
- [122] A. L. Balch, E. Y. Fung, J. K. Nagle, M. M. Olmstead, S. P. Rowley; *Inorg. Chem.*, **32** (1993) 3295.
- [123] D. M. Roundhill; *Prog. Inorg. Chem.*, **43** (1995) 533.
- [124] C. Wieser, C. B. Dieleman, D. Matt; *Coord. Chem. Rev.*, **165** (1997) 93.
- [125] J. Gragnon, C. Loeber, D. Matt, P. D. Harvey; *Inorg. Chim. Acta*, (1996) 2033.
- [126] F. Corazza, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli; *Inorg. Chem.*, **30** (1991) 4465.
- [127] B. Xu, T. M. Swager; *J. Am. Chem. Soc.*, **115** (1993) 1159.
- [128] B. Xu, P. J. Carrol, T. M. Swager; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35** (1996) No. 18.
- [129] L. Giannini, E. Solari, A. Zanotti-Gerosa, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35** (1996) No. 1.
- [130] L. Giannini, A. Caselli, E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, N. Re, A. Sgamellotti; *J. Am. Chem. Soc.*, **119** (1997) 9198.
- [131] T. Kikuchi, H. Iki, H. Tsuzuki, S. Shinkai; *Supramol. Chem.*, **1** (1993) 103.
- [132] J. W. Steed, R. K. Juneja, R. S. Burkhalter, J. L. Atwood; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1994) 2205.
- [133] M. Staffilani, K. S. B. Hancock, J. W. Steed, K. T. Holman, J. L. Atwood, R. K. Juneja, R. S. Burkhalter; *J. Am. Chem. Soc.*, **119** (1997) 6324.
- [134] J. L. Atwood, G. W. Orr, F. Hamada, R. L. Vincent, S. G. Bott, K. D. Robinson; *J. Inclusion Phenom., Mol. Recognit. Chem.*, **14** (1992) 37.
- [135] A. Arduini, A. Casnati, M. Fabbi, P. Minari, A. Pochini, A. R. Sicuri, R. Ungaro; *Supramol. Chem.*, **1** (1993) 235.
- [136] C. D. Gutsche, K. C. Nam; *J. Am. Chem. Soc.*, **110** (1988) 6153.
- [137] D. Xie, C. D. Gutsche; *J. Org. Chem.*, **63** (1998) 9270.
- [138] C. Floriani, D. Jacoby, A. Chiesi-Villa, C. Guastini; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **28** (1989) 1376.

- [139] M. Stolmar, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli; *Inorg. Chem.*, **36** (1997) 1694.
- [140] J. K. Moran, D. M. Roundhill; *Inorg. Chem.*, **31** (1992) 4213.
- [141] F. Hamada, T. Fukugaki, K. Murai, G. W. Orr, J. L. Atwood; *J. Inclusion Phenom., Mol. Recognit. Chem.*, **10** (1991) 7.
- [142] J. Gloede, S. Ozegowski, A. Kockritz, I. Keitel; *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.*, **131** (1997) 141.
- [143] B. R. Cameron, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt; *J. Org. Chem.*, **60** (1995) 2802.
- [144] D. Matt., C. Loeber, J. Vicens, Z. Asfari; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1993) 604.
- [145] C. Loeber, D. Matt, P. Briard, D. Grandjean; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1996) 513.
- [146] C. Loeber, D. Matt, A. D. Cian, J. Fischer; *J. Organomet. Chem.*, **475** (1994) 297.
- [147] C. Loeber, C. Wieser, D. Matt, A. D. Cian, J. Fischer, L. Toupet; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **132** (1995) 166.
- [148] C. Wieser, D. Matt, L. Toupet, H. Bourgeois, J.-P. Kintzinger; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1996) 4041.
- [149] C. Wieser, D. Matt, J. Fischer, A. Harriman; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1997) 2391.
- [150] I. Neda, H.-J. Plinta, R. Sonnenburg, A. Fischer, P. G. Jones, R. Schmutzler; *Chem. Ber.*, **128** (1995) 267.
- [151] C. B. Dieleman, D. Matt, P. G. Jones; *J. Organomet. Chem.*, **454-456** (1997) 461.
- [152] C. B. Dieleman, D. Matt, I. Neda, R. Schmutzler, H. Thönnessen, P. G. Jones, A. Harriman; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1998) 2115.
- [153] C. B. Dieleman, C. Marsol, D. Matt, N. Kyritsakas, A. Harriman, J.-P. Kintzinger; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1999) 4139.
- [154] I. A. Bagatin, D. Matt, H. Thönnessen, P. G. Jones; *Inorg. Chem.*, **38** (1999) 1585.

- [155] J. F. Malone, D. J. Marrs, M. A. McKervery, P. O'Hagan, N. Thompson, A. Walker, F. Arnaud-Neu, O. Mauprivez, M.-J. Schwing-Weill, J.-F. Dozol, H. Rouquette, N. Simon; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1995) 2151.
- [156] F. Mathey, P. Le Floch; *Chem. Ber.*, **129** (1996) 263.
- [157] D. B. Chesnut, L. D. Quin; *J. Am. Chem. Soc.*, **116** (1994) 9638.
- [158] L. Nyulászi; *J. Phys. Chem.*, **99** (1995) 586.
- [159] F. Mathey; *Chem. Rev.*, **88** (1988) 429.
- [160] A. N. Hughes; *Handbook of Organophosphorus Chemistry*, R. Engel (Ed.), Marcel Dekker, New York, 1992.
- [161] A. N. Hughes, D. Kleemola; *J. Heterocycl. Chem.*, **13** (1976) 1.
- [162] C. W. Bird; *Tetrahedron*, **41** (1985) 1409.
- [163] C. C. Santini, J. Fischer, F. Mathey, A. Mitschler; *J. Am. Chem. Soc.*, **102** (1980) 5809.
- [164] L. M. Wilkes, J. H. Nelson, L. B. McCusker, K. Seff, F. Mathey; *Inorg. Chem.*, **22** (1983) 2476.
- [165] D. A. Redfield, J. H. Nelson; *Inorg. Chem.*, **12** (1973) 15.
- [166] J. J. MacDougall, J. H. Nelson, F. Mathey, J. J. Mayerle; *Inorg. Chem.*, **19** (1980) 709.
- [167] J. J. MacDougall, F. Mathey, J. H. Nelson; *Inorg. Chem.*, **19** (1980) 1400.
- [168] T. Kojima, K. Saeki, K. Ono, M. Ohba, Y. Matsuda; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1997) 1679.
- [169] T. Kojima, K. Saeki, K. Ono, Y. Matsuda; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71** (1998) 2885.
- [170] J. J. MacDougall, J. H. Nelson, F. Mathey; *Inorg. Chem.*, **21** (1982) 2145.
- [171] M. S. Holt, J. J. MacDougall, F. Mathey, J. H. Nelson; *Inorg. Chem.*, **23** (1984) 449.
- [172] W. J. Louw, J. D. A. de Waal, G. J. Kruger; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1976) 2364.

- [173] P. S. Pregosin; In *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy Spectroscopy in Stereochemical Analysis*, J. G. Verkade, D. L. Quin (Eds.), VCH Publisher: Deerfield Beach, Florida, 1987.
- [174] F. Mathey, J. Fischer, J. H. Nelson; *Struct. Bonding (Berlin)*, **55** (1983) 153.
- [175] F. Mathey, G. Muller, C. Demay, H. Lemke; *Inf. Chim.*, **179** (1978) 191.
- [176] D. Neibecker, R. Réau; *J. Mol. Catal.*, **53** (1989) 219.
- [177] D. Neibecker, R. Réau; *Angew. Chem.*, **101** (1989) 479.
- [178] D. Neibecker, R. Réau; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **28** (1989) 500.
- [179] A. Breque, J.-M. Alcaraz, L. Ricard, F. Mathey, A. Tambuté, P. Macaudiere; *New J. Chem*, **13** (1989) 369.
- [180] F. Robin, F. Mercier, L. Ricard, F. Mathey, M. Spagnol; *Chem. Eur. J.*, **3** (1997) 1365.
- [181] G. Consiglio, P. Pino, L. I. Flowers, C. U. Pittmann Jr.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 612.
- [182] G. Consiglio, S. C. A. Nefkens, A. Borer; *Organometallics*, **10** (1991) 2046.
- [183] G. Consiglio, S. C. A. Nefkens; *Tetrahedron Asymm.*, **1** (1990) 417.
- [184] I. Tóth, C. J. Elsevier, J. G. de Vries, J. Bakos, W. J. J. Smeets, A. L. Spek; *J. Organomet. Chem.*, **540** (1997) 15.
- [185] S. Gladiali, D. Fabbri; *Chem. Ber./Recueil*, **130** (1997) 543.
- [186] H.-I. Ji, J. H. Nelson, A. D. Cian, J. Fischer, B. Li, C. Wang, B. McCarty, Y. Aoki, J. W. Kenney, L. Solujic, E. B. Milosavljevic; *J. Organomet. Chem.*, **529** (1997) 395.
- [187] K. Maitra, V. J. Catalano, J. H. Nelson; *J. Am. Chem. Soc.*, **119** (1997) 12560.
- [188] Gy. Keglevich, L. D. Quin, Zs. Böcskei, Gy. M. Keserü, R. Kalgutkar, P. M. Lahti; *J. Organomet. Chem.*, **532** (1997) 109.
- [189] Gy. Keglevich, Zs. Böcskei, Gy. M. Keserü, K. Újszászy, L. D. Quin; *J. Am. Chem. Soc.*, **119** (1997) 5095.
- [190] L. D. Quin, Gy. Keglevich, A. Ionkin, R. Kalgutkar, G. Szalontai; *J. Org. Chem.*, **61** (1996) 7801.

- [191] L. Nyulászi, Gy. Keglevich, L. D. Quin; *J. Org. Chem.*, **61** (1996) 7808.
- [192] Gy. Keglevich, L. Tőke, Zs. Böcskei, V. Harmat; *Heteroatom Chemistry*, **8** (1997) 527.
- [193] P. J. Stang, M. Hanack, L. R. Subramanian; *Synthesis*, (1982) 85.
- [194] K. Ritter; *Synthesis*, (1993) 735.
- [195] M. Shade, P. D. Beer, D. Heseck; *XXth Int. Symp. on Macrocyclic Chemistry*, Book of Abstracts, 10.
- [196] M. Conner, V. Janout, S. L. Regen; *J. Am. Chem. Soc.*, **113** (1991) 9670.
- [197] W. Saenger, C. Betzel, B. Hingerty, G. M. Brown; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **22** (1983) 883.
- [198] C. D. Gutsche, J. A. Levine, P. K. Sujeeth; *J. Org. Chem.*, **50** (1985) 5802.
- [199] F. Arnaud-Neu, E. M. Collins, G. Fergusson, S. J. Harris, B. Kaitner, A. J. Lough, M. A. McKervey, E. Marques, B. L. Ruhl, M. J. Schwing-Weill, E. M. Seward; *J. Am. Chem. Soc.*, **111** (1989) 8681.
- [200] P. L. H. M. Cobben, R. J. M. Egberink, J. G. Bommer, P. Bergveld, W. Verboom, D. N. Reinhoudt; *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992) 10573.
- [201] Gy. Keglevich, T. Chuluunbaatar, K. Ludányi, L. Tőke; *Tetrahedron*, **56** (2000) 1.
- [202] B. Cornils, L. Markó; In *Methoden der organischen Chemie* (Houben Weyl), 4th Ed., Vol. E 18, Thieme, Stuttgart-New York, 1986, Part 2, 759.
- [203] R. Hartley; *Organomet. Chem. Rev. A*, **6** (1970) 119.
- [204] E. W. Abel, M. A. Bennett, G. Wilkinson; *J. Chem. Soc.*, (1959) 3178.
- [205] J. W. Williams; *Org. Synth.*, **23** (1943) 63.