

## ZÁRÓJELENTÉS

A “Szulfonamidyszármazékok katalitikus karbonilezésének mechanizmusvizsgálata” című témáról

A pályázati időszak 2. évében az intézetünkben folyó szervezeti átalakítás folytán korábbi osztályomról a Röntgendiffrakciós Osztályra kerültem át. E változás miatt szükségessé vált, hogy a kutatás célkitűzéseit az adott lehetőségekkel összhangba hozzuk. Így munkánkat elsősorban nitrénforrások és nitrénkomplexek vizsgálatára irányítottuk, mivel ezek a vegyületek katalitikus karbonilezési reakciókban fontos szerepet játszhatnak.

1. *N*-klór-szulfonamidátok víztartalma és szerkezeti sajátosságai

Korábbi vizsgálataink során megállapítottuk, hogy az *N*-klór-arénszulfonamidátok katalitikusan arénszulfonil-izocianátokká karbonilezhetők [1].



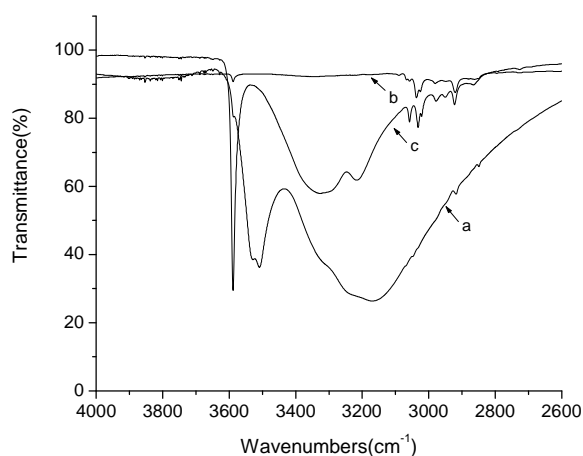
Kísérleti eredményeink szerint jobb hozamot és szelektivitást lehetett elérni, amennyiben szubsztrátumként nátriumsók helyett káliumsókat használtunk. A kiindulási vegyületek IR-spektruma alapján ezt annak tulajdonítottuk, hogy az előbbiekből az alkalmazott szárítási módszerekkel (kb. 0,1 Torr, RT, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> vagy hevítés 60-110 °C-on kb. 0,1 Torr nyomáson) huzamos idő alatt sem sikerül a vizet teljesen eltávolítani, míg az utóbbiak kristályvizüket készségesen leadják. A reakcióelegy víztartalma ismert mellékreakciók miatt a karbonilezési reakció hozamát drasztikusan rontja, szélsőséges esetben a palládiumkomplex katalizátor dezaktiválását eredményezi.

Mivel irodalmi adatok is arra utaltak, hogy e vegyületek tipikus képviselőjének, a Klóramin-T-nek a vízmentesítése más laboratóriumokban is nehézséget okozott (szárítás közben bekövetkező viharos bomlásról számoltak be többen is [2]), érdekesnek látszott e problémakör tisztázása. Kísérleteinkhez kereskedelemből beszerezhető Klóramin-T-t és Klóramin-B-t használtunk, melyek káliumanalógiát irodalmi receptek szerint készítettük el. A szerves közegben való jobb oldhatóság reményében előállítottuk az *N*-klór-*p-t*-butil-benzolszulfonamid K-sóját is.

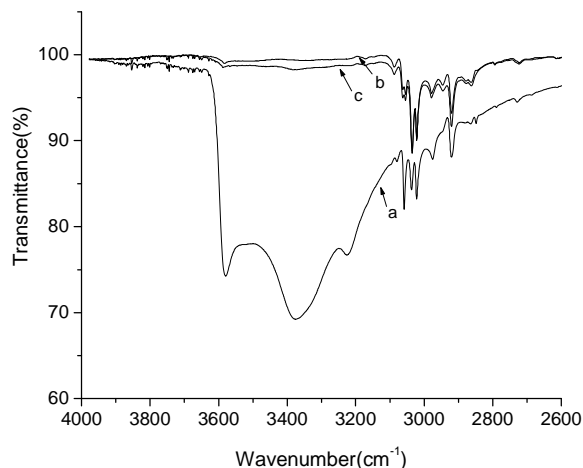
A kísérletek során ismert mennyiségű mintákat CaCl<sub>2</sub> és P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> felett vákuumban szárítottunk. A minták összetételének változását jodometriás titrálással, IR-spektrumaik rögzítésével (Nujolban és Fluorolube-ban), és pordiffrakciós felvételek készítésével követtük. Korábbi feltevésünkkel ellentétben az elvégzett kísérletsorozatok azt mutatták, hogy mind a Na-, mind a K-sók teljesen vízmentesíthetők már szobahőmérsékleten is, de az előbbieket csak akkor lehet száraz állapotban megfigyelni, ha a szárítást követően a mintákat inert atmoszféra (N<sub>2</sub>) alatt kezeljük. A IR-spektrumok változását a Klóramin-T és az analóg K-só esetében az 1. és a 2. ábrákon mutatjuk be. A spektrumokban a ν(OH)-tartományban megfigyelhető változásokon túl jellegzetes eltolódások tapasztalhatók a ν(SO<sub>2</sub>) valamint a ν(SN) sávok helyzetében is. Vízmentesítés hatására az előbbi pozíciója pl. a Klóramin-T esetében 1252 cm<sup>-1</sup>-ről 1229 cm<sup>-1</sup>-re módosul, míg a ν(SN) sávnál ellentétes irányú elmozdulás volt tapasztalható (927 cm<sup>-1</sup> → 971 cm<sup>-1</sup>). Azonos irányú és hasonló mértékű spektrális változásokat figyeltünk meg a Klóramin-B, valamint a káliumsók esetében is.

A nátrium- és káliumsók viselkedése jelentősen eltért abban, hogy míg az utóbbiak száraz állapotban levegőn tárolva nem változtak, addig a Na-sók viszonylag gyorsan jelentős mennyiségű vizet vettek fel. A vízfelvételt tömegméréssel követve megállapítottuk, hogy a Klóramin-B és a Klóramin-T egyaránt 1,5 molekula vizet köt meg *N*-klór molekulánként. E megfigyeléssel összhangban a porröntgenfelvételek azt mutatták, hogy az előbbi vegyületnél a

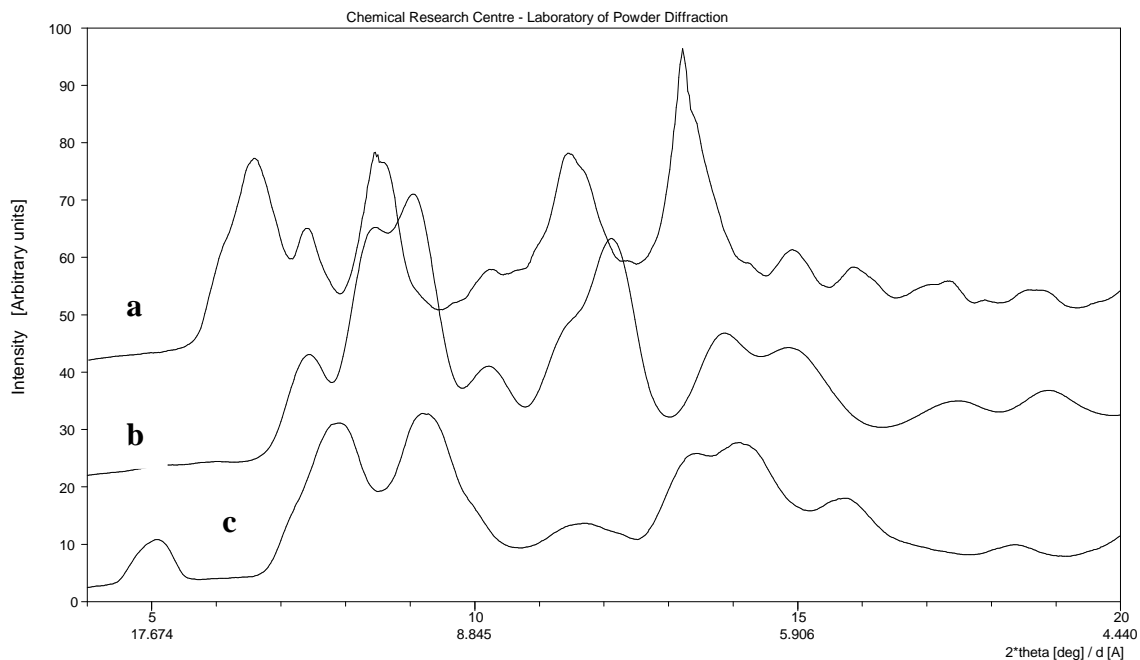
szárítás előtti Klóramin-Bx1,5H<sub>2</sub>O állapot állt vissza, míg az utóbbi esetben az ismert trihidrát forma helyett a rehidratáció csak a szeszkvihidrát állapotig történik meg. A kálium *N*-kloro-*p*-*t*-butilbenzolszulfonamidát molekulaszervezetét röntgendiffrakciós módszerrel meghatározva azt találtuk, hogy az ismert rokon szerkezetektől eltérően egy molekula kristályvizet tartalmaz. A vízmentes mintákból egykristályt növesztenünk azonban sajnos ezidáig nem sikerült.



1. ábra: A Klóramin-T IR-spektruma Fluorolube ban (részlet); **a** – légszáraz minta (trihidrát), **b** – vízmentes minta, **c** – rehidratált minta (1,5 H<sub>2</sub>O)



2. ábra: A CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>NCIK IR-spektruma Fluorolube-ban (részlet); **a** – légszáraz minta, **b** – vízmentes minta, **c** – „rehidratált” minta

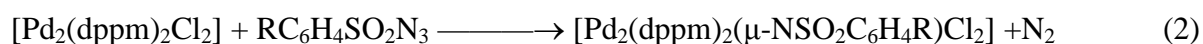


3. ábra: A Klóramin-T pordiffraktogramja; **a** – légszáraz minta (trihidrát), **b** – vízmentes minta, **c** – rehidratált minta (1,5 H<sub>2</sub>O)

Eredményeinket összefoglalva arra a következtetésre jutottunk, hogy a vizsgált *N*-klór-szulfonamidátok nátrium- és káliumsóit egyaránt elő lehet állítani vízmentes formában, de ezt az állapotot az utóbbiak esetében könnyebb tartósan fenntartani. A katalitikus karbonilezési reakciókban tapasztalt eltérő kemoszelektivitásban ez a különbség tükröződik.

## 2. Arénszulfonil-azidok reakciója sztérikusan kevésbé gátolt palládiumdimerekkel

Korábbi munkánk során megállapítottuk, hogy a  $[\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\text{dppm})_2]$  dimer reakciója  $\text{ArSO}_2\text{N}_3$  arénszulfonil-azidokkal kétmagvú nitrénkomplexek képződésére vezet (dppm = bisz(difenilfoszfino)-metán, Ar = helyettesített fenilcsoport) [3]. Kinetikai és szerkezeti vizsgálatok alapján rövid élettartamú intermedierek fellépését feltételeztük [4]. A termék nitrénkomplexekkel kapcsolatban kimutattuk, hogy azok szén-monoxiddal szemben inerteek.



Kémiai analógiák alapján azt vártuk, hogy sztérikusan kevésbé gátló foszfinligandumok jelenléte előnyös lehet mind a nitrénkomplexek képződésére vezető reakció mechanizmusának megismerése, mind a termék nitrénkomplexek reakciókészsége szempontjából. Ezért tanulmányozni kezdtük olyan  $[\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\text{P-P})_2]$  dimerek reakcióját arénszulfonil-azidokkal, melyekben hídhelyzetű ligandumként bisz(dimetil-foszfino)-metán (dmpm) vagy bisz(diethyl-foszfino)-metán (depdm) foglal helyet.

Irodalmi receptek alapján sikeresen valósítottuk meg a  $[\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\text{depdm})_2]$ , valamint a víznyomok jelenlétére igen érzékeny  $[\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\text{dmpm})_2]$  komplex szintézisét. Kimutattuk, hogy e dimerek szobahőmérsékleten gyorsan reagálnak különböző funkciós csoportokat tartalmazó  $\text{ArSO}_2\text{N}_3$  arénszulfonil-azidokkal (Ar = 4-nitro-fenil, 4-metoxi-fenil, 2-nitro-fenil, 2,4,6-trimetil-fenil, 2,4,6-trisz(izopropil)-fenil).  $^1\text{H}$ -,  $^{31}\text{P}$ - és  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR spektrumuk alapján az izolált új komplexek a várt A-vázis szerkezetet mutatják, melyben a nitrénligandum a foszforatomokhoz képest szimmetrikusan helyezkedik el. A  $[\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-NSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3\text{-4})(\text{dmpm})_2]$  adduktum szerkezetét egykristálydifrakciós módszerrel is meghatároztuk.

VT NMR kísérletekben vizsgáltuk a sztérikusan kevésbé gátolt  $[\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\text{dmpm})_2]$  komplex reakcióját a fentebb felsorolt szulfonil-azidokkal  $-80$  és  $+25$  °C között. A felvételek azt mutatták, hogy a legreaktívabb azid (a 4-nitro-származék) már  $-80$  °C-on reakcióba lép a palládiumdimerrel, melynek nitrénkomplexszé történő átalakulása a minta hőmérsékletének emelése során  $-40$  °C körül teljessé válik. Intermedierek képződésére utaló rezonanciákat nem sikerült megfigyelni, a felvett spektrumokban valamennyi vizsgált azid esetében csak a kiindulási anyagokhoz és a végtermékhez rendelhető jelek mutatkoztak. Bár a keresett köztitermékek kétségkívül termikusan instabilisak lehetnek, megfigyelésüket hátráltatta az a körülmény, hogy különösen a legreaktívabb azidok alacsony hőmérsékleten mutatott korlátozott oldhatósága csak kis azid/dimer mólarány (1,5:1) alkalmazását tette lehetővé.

Eltérően a viszonylag nagy térigényű dppm-ligandumot tartalmazó  $[\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\text{dppm})_2]$  komplextől, amelynek az *orto*-szubsztituenst tartalmazó szulfonil-azidokkal adott reakciójában azidkomplexek képződése is megfigyelhető volt, a kevésbé gátolt dmpm-ligandummal alkotott dimernél azidkomplexek fellépését nem tapasztaltuk.

Összefoglalva megállapítható, hogy a viszonylag jelentős térigényű fenilcsoportok helyettesítése etil-, de még inkább metilcsoportokkal a reakció sebességének drasztikus növekedését eredményezi. A csökkenő sztérikus gátlás következtében megszűnt az azidkomplexek képződésére vezető mellékreakció, melyet korábban a szulfonilazidok *orto*-

szubsztituensei és a dppm–ligandum fenilcsoportjai között fellépő szterikus kölcsönhatásnak tulajdonítottunk.

### 3. *N*-benzoil-nitrénkomplexek előállítása és szerkezeti jellemzése

Katalitikus intermediereként történő előfordulásuk, valamint újabban egyes reakciókban (pl. olefinek metatézisében) megfigyelt katalitikus aktivitásuk folytán a nitrénkomplexek különös figyelmet érdemelnek. Az arénszulfonil-nitrénkomplexek körében végzett korábbi vizsgálataink szintén arra indítottak bennünket, hogy a hasonlóságok és különbségek felderítése érdekében vizsgálatainkat a benzoil-nitrénkomplexekre is kiterjesszük.

E vegyületeket a  $[\text{Pd}_2(\text{dppm})_2\text{Cl}_2]$  dimer és benzoil-azidok reakciójával állítottuk elő (dppm = bisz(difenilfoszfino)-metán).



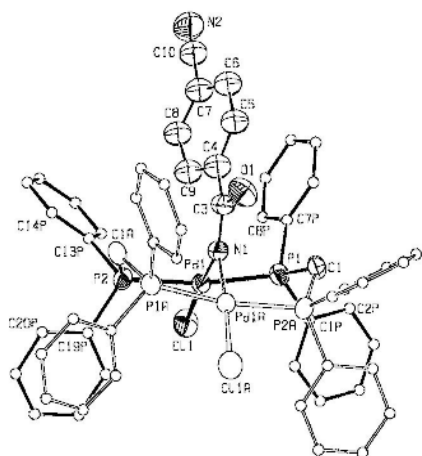
(R = 4-NO<sub>2</sub>, 4-CN, 4-Br, 4-F, 4-H, 4-MeO, 4-Me<sub>2</sub>N, 2-NO<sub>2</sub>, 3,5-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

Az azidokat úgy válogattuk össze, hogy a fenilcsoport szubsztituenseinek Hammett-konstansai széles tartományt öleljenek fel. Az (3) reakcióval 9 új benzoil-nitrénkomplexet állítottunk elő, és azokat <sup>1</sup>H-, <sup>31</sup>P-, <sup>13</sup>C-NMR és IR-spektrumukkal jellemeztük. Négy nitrénkomplex molekulaszervezetét egykristály diffrakciós úton is meghatároztuk. Fontosnak tartjuk kiemelni, hogy munkánkat megelőzően az irodalomban benzoilnitrén komplexek csak szórványosan, és gyakran nem szándékos szintézis eredményeként fordultak elő. Az elvégzett szintetikus munka és szerkezeti vizsgálatok ismereteink szerint e vegyületcsalád első szisztematikus vizsgálatát jelentik.

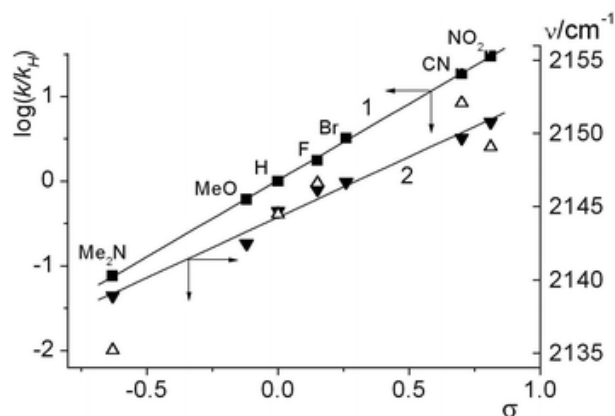
Mind a spektroszkópiai, mind a röntgendiffrakciós vizsgálatok arra utaltak, hogy a komplexek szerkezeti szempontból legérdekesebb részlete a Pd<sub>2</sub>NC(O) atomcsoport. A <sup>31</sup>P-NMR spektrumok páronként ekvivalens foszforatomokat jeleztek, ami az imidonitrogén-karbonilszénatom közötti kötés körüli rotáció gátolt voltára engedett következtetni. VT-NMR felvételek alapján a rotációs gát alsó értékére  $\Delta G^\ddagger > 88$  kJ/mol adódott (a komplexek többsége a hőmérséklet növelésével előbb bomlott el, minthogy a koaleszcencia hőmérsékletet elértük volna). Az NMR-vizsgálattal összhangban a röntgendiffrakciós szerkezetek szerint az imidonitrogénatom körül közel sík trigonális elrendeződés valósul meg. A nitrogénatomtól a karbonilszénre történő elektroneltolódás a rövid C-N távolságban (1,30-1,32 Å), és a megnyúlt C=O kötéhosszban tükröződött ( $\geq 1,30$  Å). Ez utóbbi érték lényegesen csökkent kötésrendet mutatott az azidokban megfigyelt karbonilcsoportokhoz képest ( $d_{\text{C=O}} = 1,20\text{-}1,21$  Å). Az NMR-spektroszkópiai és krisztallográfiai adatokkal összhangban e vegyületek IR spektrumában a  $\nu(\text{CO})$  rezgéshez rendelhető sávok az 1480-1525 cm<sup>-1</sup> közötti tartományban jelentkeztek. Mindezek a megfigyelések rokoníthatók voltak a dialkil-benzamidok szerkezeti sajátásaival [5]. Egy benzoil-nitrénkomplex molekulaszervezetét a 4. ábrán mutatunk be.

A benzazidok reakcióképességének jellemzésére kinetikai vizsgálatokat végeztünk, melynek során relatív sebességi állandókat határoztunk meg. Kimutattuk, hogy a (3) reakcióra érvényes a Hammett-összefüggés, s a reakcióban az azidok elektrofil ágensként vesznek részt. A szerkezet-reakciókészség kapcsolat felderítésére öt benzoil-azid molekulaszervezetét röntgendiffrakciós módszerrel is meghatároztuk. Bár a reakcióban közvetlenül részt vevő azidcsoport szerkezeti paramétereinek változása a fenilcsoport szubsztituenseinek elektronos sajátóságától ezzel a módszerrel nem volt kimutatható, az azidok oldatban felvett IR-spektrumában megfigyelhető vas(N<sub>3</sub>) sáv helyzete jól tükrözte a szubsztituensek által indukált

elektroneltolódást, és változásuk a  $\sigma$ -konstansok függvényében a sebességi állandókhöz hasonló menetet mutatott (5. ábra). A fellépő Fermi-rezonanciából adódó technikai nehézségeket az IR spektroszkópia ismert módszereivel helyesbítettük, s a korrekció eredményét elméleti kémiai számításokkal ellenőriztük.



4. ábra: A 4-ciano-benzazidból képzett nitrénkomplex molekulaszerkezete



5. ábra: A benzazidok reakciókészségének valamint a vas(N3) sáv helyzetének függése az arilcsoport szubsztituensének elektronos sajátságaitól

Összefoglalva elmondható, hogy a  $[\text{Pd}_2(\text{dppm})_2\text{Cl}_2]$  dimer és a benzoil-azidok reakciójának szisztematikus vizsgálatával újszerű *N*-benzoil-nitrénkomplexeket állítottunk elő, és felhívtuk a figyelmet az e vegyületekben megfigyelhető szélsőségesen erős N-C(O) kölcsönhatásra. A benzoil-azidokra vonatkozó szerkezet-reakciókészség kapcsolatot részletes szerkezeti és kinetikai vizsgálatokkal bizonyítottuk.

Köszönetemet fejezem ki az OTKA-bizottságnak, amiért a rendelkezésemre álló keret átcsoportosításának engedélyezésével elősegítette egy korszerű preparációs labor gyors létrehozását. A pályázat által támogatott beszerzések jelentős mértékben járultak hozzá ahhoz, hogy a futó OTKA-pályázatainkhoz szükséges kísérleti anyag elkészülhessen, és el tudjuk indítani az önszerveződő fémkomplexek előállítására irányuló új kutatásunkat is. Az 1. és 2. pontban bemutatott munka közlemény alakjában történő összefoglalása az idei év teendői között szerepel.

- [1] G. Besenyei, S. Németh, L. I. Simándi: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1147.
- [2] T. Yamamoto, D. Yoshida, J. Hojyo, H. Terauchi: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1984**, 57, 3341.
- [3] I. Foch, L. Párkányi, G. Besenyei, L. I. Simándi, A. Kálmán: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 293.
- [4] I. Foch, G. Besenyei, L. I. Simándi: *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 3944.
- [5] A. J. Bennet, V. Somayaji, R. S. Brown and B. D. Santarsiero, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 7563.