



**VÍZBEN ROSSZUL OLDÓDÓ KARBONÁTOK
HOMOGÉNKATALITIKUS HIDROGÉNEZÉSE
ÁTMENETIFÉM-KOMPLEXEKSEL**

Doktori (PhD) értekezés tézisei

Jószai István

**HOMOGENEOUS CATALYTIC HYDROGENATION OF
POORLY WATER-SOLUBLE CARBONATES WITH
TRANSITION METAL COMPLEXES**

PhD thesis

István Jószai

Debreceni Egyetem
Természettudományi Kar
Debrecen, 2007



**VÍZBEN ROSSZUL OLDÓDÓ KARBONÁTOK
HOMOGÉNKATALITIKUS HIDROGÉNEZÉSE
ÁTMENETIFÉM-KOMPLEXEKSEL**

Doktori (PhD) értekezés tézisei

Jószai István

Témavezető: Dr. Joó Ferenc egyetemi tanár

Debreceni Egyetem
Természettudományi Kar
Debrecen, 2007

Bevezetés és célkitűzések

A szén-dioxid katalitikus hidrogénezése olyan iparilag fontos kiindulási anyagok előállítását teszi lehetővé, mint a hangyasav, a formaldehid, a metanol, a szén-monoxid és a szénhidrogének. Köszönhetően az olcsó CO₂ jelentős természeti és ipari készleteinek a folyamat gazdaságilag is vonzó eljárássá nőheti ki magát. Ugyanakkor a szén-dioxid hidrogénezése nemcsak szintetikus megfontolásokból, hanem környezetvédelmi szempontokból is kiemelt figyelmet élvez, tekintettel arra, hogy ezzel csökkenthető az üvegházhatás fokozódásáért felelős gáz kibocsátásának mennyisége a légkörbe.^[1]

A vízdíszítő átmenetifém-foszfin komplexek sikeres alkalmazást nyertek a CO₂ homogénkatalitikus redukciójában.^[2] A döntően formiátokat eredményező környezetbarát folyamat megtörténhet a gázállapotú szén-dioxiddal, de ez utóbbi akár kémiaiilag kötött karbonátok alakjában is hidrogénezhető, sőt a vízben rosszul oldódó CaCO₃ is közvetve részt vehet a homogén oldatreakcióban, ha szabad CO₂-t tartalmaz a rendszer.^[3]

Ebben a munkában a vízben rosszul oldódó karbonátok hidrogénezését tanulmányoztam a [RhCl(*mtp*ppms)₃] és a [{RuCl₂(*mtp*ppms)₂]₂] komplexekkel. A reakció körülményeknek a CaCO₃, a bázisos MgCO₃ és a dolomit redukciójára gyakorolt hatásának részletes tanulmányozása mellett, a hidrogénezési folyamat optimalizálása révén hatékony katalitikus rendszerek elérését tűztem ki célul. Ezen túlmenően a karbonátok homogénkatalitikus átalakításának hiányosságára is szerettem volna megoldást találni. Nevezetesen a drága H₂ gáz helyettesítését kíséreltem meg alternatív redukálószerrel, valamint a katalizátor újrahasznosítását, illetve a reakciótermék további felhasználását tűztem ki célul vizes kétfázisú katalízis alkalmazásával.

Alkalmazott vizsgálati eszközök és módszerek

A katalitikus folyamatokat 10 bar-ig nyomásálló üvegreaktorban hajtottam végre, míg az ennél nagyobb nyomáson kivitelezett kísérletekhez acélreaktort használtam. Mindkettővel inert körülményeket biztosítottam a nedvességre és az oxigénre érzékeny katalizátorokat tartalmazó rendszerek számára.

A hidrogénezési reakciók során képződött formiátok azonosítását és koncentrációjuk meghatározását HPLC eljárással valósítottam meg. A nagyhatékonyságú folyadékkromatográfiás rendszer Waters 501 pumpából és Waters 490E UV/VIS detektorból állt, amelyekhez SUPELCOGEL® 610H

sztírol-divinil-benzol alapú ioncserélő kolonna és 10 µl térfogatú bemérő hurokkal rendelkező Rheodyne injektor társult. A kromatográfiai eljárás során a HPLC pumpa 1 ml/perc áramlási sebességgel, izokratikus üzemmódban szállította az eluensként szolgáló 0,1%-os foszforsavoldatot. A formiát 210 nm hullámhosszon $9,5 \pm 0,2$ perc retenciós időnél jelentkezett.

A vizes kétfázisú katalitikus folyamatokat gázkromatográfiai módszerrel vizsgáltam. Ehhez Hewlett Packard 5890 Series II gázkromatográfot alkalmaztam, amely Chrompack WCOT Fused Silica 30 m×0,32 mm, CP WAX52CB kolonnával volt ellátva. A detektálást lángionizációs detektorral végeztem. Vivőgázként Ar szolgáltat, melynek nyomása $1,7 \cdot 10^5$ Pa volt. Az injektort és a detektort 250°C-ra állítottam. A kolonnátér hőmérsékletét egy percig 70°C-on tartottam, majd 23°C/perc sebességgel fűtöttem fel 220°C-ra. Ilyen kromatográfiai körülmények között a ciklohexén retenciós ideje $2,0 \pm 0,2$ perc, a redukálásából származó ciklohexáné $1,9 \pm 0,2$ perc, a hidrokáboxilezés termékeként képződő ciklohexán-karbonsavé $8,8 \pm 0,2$ perc volt.

A HPLC és a GC vizsgálatokból kapott kromatogramok kiértékelését Maxima 820 program segítségével valósítottam meg.

A katalizátort és a nátrium-hidrogén-karbonátot tartalmazó reakcióelegy spektrális változásának nyomon követésére Hewlett Packard HP 8453 diódasoros fotométert alkalmaztam. A spektrumok felvétele során minden esetben 0,2 mm vastagságú kvarc küvettát használtam. A spektrális változásokat a gyártó cég által biztosított kezelő- és kiértékelő programmal jelenítettem meg.

Az ^1H , ^{31}P NMR spektrumok felvételét Bruker DRX 360 típusú spektrométeren végeztem el.

Az infravörös spektrumokat PE Paragon FT 1000 készüléken, KBr pasztillában vettem fel.

Rövidítések magyarázata

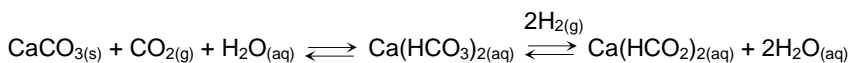
DBU	1,8-diazabiciklo(5.4.0)undec-7-én
mtpms	difenil-(3-szulfofenil)foszfin Na sója
PMHS	polimetil-hidrosziloxán
TOF	óránkénti katalitikus ciklusszám (<i>turnover frequency</i>): az egy mól katalizátoron egy óra alatt képződött reakciótermék mennyisége
TON	katalitikus ciklusszám (<i>turnover number</i>): az egy mól katalizátoron képződött reakciótermék mennyisége

Új tudományos eredmények

Az elért új tudományos eredményeket az alábbi tizenegy pontban foglaltam össze:

1. Megállapítottam a reakció körülmények és a redukcióban részt vevő anyagok mennyiségeinek hatását a CaCO_3 hidrogénezésének sebességére és a formiátképződés mértékére.

A $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ -al végzett hidrogénezés során (1. ábra), 10 bar teljes gáznomásig a katalizátor és a kalcium-karbonát mennyiségeinek, valamint a H_2 és a CO_2 gázok nyomásainak növelésével az oldatok formiát koncentráció görbéi telítési jelleget vesznek fel. Ugyanakkor a katalizátor és a mtppps mennyiségei, illetve a gázok parciális nyomásai közötti arányok függvényében a CaCO_3 konverziója maximum értéket mutat.

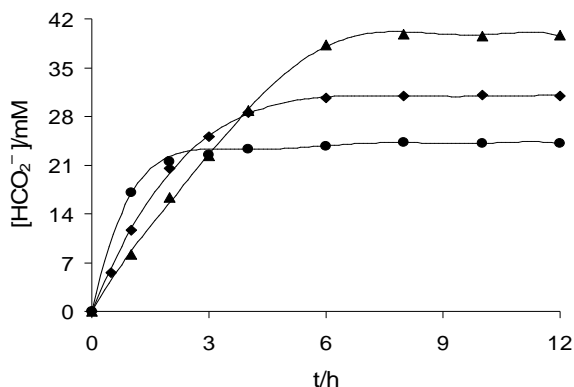


1. ábra. A CaCO_3 hidrogénezésének lépései.

2. Megállapítottam, hogy a $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ tartalmú katalitikus rendszerben a kalcium-karbonát hidrogénezésére a hőmérséklet kettős hatással van. Rövidtávon nő a reakciósebesség, de hosszabb reakcióidőnél a redukció ellentétes folyamatként fellépő formiát bomlásnak köszönhetően kisebb hőmérsékleten nagyobb a kapott oldatok végső formiát koncentrációja.

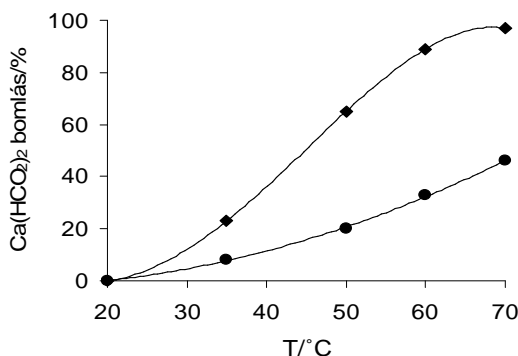
A 20-70°C tartományban a CaCO_3 hidrogénezés kezdeti reakciósebessége exponenciálisan nő. A teljes folyamat látszólagos aktiválási energiája 36 kJ/mol. Ugyanakkor 15 óra alatt a hőmérséklet reakció gyorsító hatása ellenére, 50°C-on a kapott oldat formiát koncentrációja, bár hosszabb idő elteltével, de nagyobb végső értéken állandósul, a 60°C-on vagy a 70°C-on tapasztaltakkal szemben (2. ábra). Mindez a CaCO_3 hidrogénezés reverzibilis természetének tulajdonítható, ugyanis a ródium(I)komplex elősegíti a reakciótermék katalitikus bomlását. A 200 mM kalcium-formiát-oldat HCO_2^-

koncentrációja a CaCO_3 hidrogénezési körülményei között akár 40%-al csökkenhet (3. ábra). A katalitikus redukció végső formiát koncentrációját tehát a CaCO_3 hidrogénezési és a termékként képződő $\text{Ca}(\text{HCO}_2)_2$ bomlási folyamata határozza meg.



2. ábra. A CaCO_3 hidrogénezésének időfüggési görbéje különböző hőmérsékleten.

(Reakció körülmények: 10 μmol $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$, 15 μmol mtppps , 1 mmol CaCO_3 , 10 ml H_2O , 2 bar CO_2 , 8 bar H_2 , ▲ 50°C, ◆ 60°C, ● 70°C)



3. ábra. A kalcium-formiát bomlásának függése a hőmérséklettől.

(Reakció körülmények: 10 μmol $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$, 15 μmol mtppps , 1 mmol $\text{Ca}(\text{HCO}_2)_2$, 10 ml H_2O , 2 bar CO_2 , ◆ 8 bar Ar, ● 8 bar H_2 , 6 h)

3. Meghatároztam a $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ -katalizált kalcium-karbonát hidrogénezés optimális paramétereit 10 bar nyomáson. A maximálisan

kapható formiát koncentráció a kiindulási CaCO₃ több, mint 50%-os konverziójának felel meg.

10 µmol [RhCl(mtppps)₃] hatására 1 mmol CaCO₃-ból az optimális 4,5:1 mtppps/Rh és 1:4 CO₂/H₂ arányok mellett, 20°C-on maximálisan 107 mM koncentrációjú formiátoldat képződik 10 bar teljes gáznyomás alatt, ami a kalcium-karbonát 53,5%-os konverziójának felel meg. A hidrogénezés kezdeti sebessége 2 h⁻¹ TOF értékkel egyenlő.

4. Megállapítottam, hogy a kalcium-karbonát [RhCl(mtppps)₃]-katalizált hidrogénezésére az alkoholokkal ellentétben, a vízben oldódó aminok sebességnövelő hatással vannak.

Az alkoholok közül az etanol minimálisan visszaveti a CaCO₃ hidrogénezését, míg az etilénlikollal alig tapasztalható javulás. Ezekkel ellentétben a dimetil-amin háromszorosára, a trietil-amin és a DBU akár öt-hatszorosára növeli a formiát képződésének sebességét. A bázikus anyagok bár döntően a reakcióoldat lúgosításával gyorsítják a hidrogénezést, mégis azok természete is megszabja a katalitikus folyamat végkimenetelét. Látható ez a trietil-amin és a DBU mellett kivitelezett hidrogénezések során elért eltérő TON értékekből, amiket azonos 8 pH mellett kaptam. Ugyanakkor a CaCO₃ és az aminok közösen fejtik ki sebességnövelő hatásukat a CO₂ redukciójában (1. táblázat).

1. táblázat. A vizes CaCO₃ szuszpenzió hidrogénezése vízben oldódó alkoholok és aminok hozzáadásával.

*(Reakció körülmények: 10 µmol [RhCl(mtppps)₃], 15 µmol mtppps, 1 mmol CaCO₃, V_{oldat}=10 ml, 2 bar CO₂, 8 bar H₂, 60°C, 1 h, * CaCO₃ nélküli reakció)*

Bázis	n _{bázis} /mmol	pH	[HCO ₂ ⁻]/mM	TON (TOF/h ⁻¹)
–	–	6,5	11,6	11,6
etanol	17,0	6,5	11,4	11,4
etilénlikol	18,0	6,5	12,7	12,7
dimetil-amin	7,3	7,5	36,2	36,2
trietil-amin	1,6	8,0	72,9	72,9
trietil-amin*	1,6	8,0	52,3	52,3
DBU	2,0	8,0	66,0	66,0
α-feniletill-amin	1,6	9,0	13,5	13,5

5. Megvalósítottam a $[RhCl(mtppps)_3]$ komplex alkalmazásával a kiindulási $CaCO_3$ teljes mennyiségének átalakítását 50 bar feletti nyomás értékeken. 100 bar-on a kalcium-karbonát több mint 150%-os látszólagos konverziójának megfelelő koncentrációjú formiátoldatot kaptam.

Elértem a kísérletek alkalmával használt kiindulási $CaCO_3$ mennyiségek maradéktalan hidrogénezését úgy, hogy a gáztér nyomását 10 bar-ról 50 bar-ra emeltem 1:4 CO_2/H_2 arány mellett. A nyomásértékek e feletti növelése további formiátképződést vont maga után, amit a reakciótermékként képződő $Ca(HCO_2)_2$ hatására a szabad szén-dioxid hidrogénezéséből származó hangyasav ad. A formiátok sebességnövelő hatásának köszönhetően 100 bar teljes nyomáson elérhető a 305 mM HCO_2^- koncentráció, ami az 1 mmol $CaCO_3$ 152,5%-os látszólagos konverziójának felel meg (2. táblázat.). 100 bar nyomáson, 5 mmol kalcium-karbonátból 2 M-os formiátoldatot kaptam.

2. táblázat. A kalcium-formiát hatásának tanulmányozása a CO_2 további hidrogénezésére 100 bar teljes nyomáson.

(Reakció körülmények: 10 μ mol $[RhCl(mtppps)_3]$, 15 μ mol $mtppps$, 10 ml H_2O)

$n(CaCO_3)/$ mmol	$n(Ca(HCO_2)_2)/$ mmol	$p(CO_2)/$ bar	$p(H_2)/$ bar	T/°C	t/h	$[HCO_2^-]/$ mM
0,25	–	20	80	25	16	86
–	0,25	20	80	25	6	84
1,00	–	20	80	25	96	305
–	1,00	20	80	25	36	304

6. Megvalósítottam a bázisos $MgCO_3$ és a $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ katalitikus hidrogénezését a $[RhCl(mtppps)_3]$ komplexszel. A bázisos magnézium-karbonát jobb oldhatóságából kifolyólag sokkal nagyobb mértékben alakítható át, mint a dolomit.

Míg a $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ (dolomit) szinte ugyanolyan mértékben redukálódik 10 bar-on, mint a $CaCO_3$, addig a bázisos magnézium-karbonáttal $\{4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot H_2O\}$ az előzőekhez képest akár ötször nagyobb formiát koncentráció és a karbonát közel 85%-os konverziója kapható. Ez a tapasztalat

a karbonátok vízben való oldhatóságával hozható összefüggésbe. További vízben rosszul oldódó karbonátok hidrogénezésének tanulmányozásával megfigyeltem, hogy a kis ionszorziatúak esetében alig tapasztalható redukció, ellenkező esetben viszont meglehetősen nagy formiát koncentrációk érhetők el 10 bar teljes gáznyomáson. Azonban 100 bar-on ez a különbség nem tapasztalható, hiszen mind a CaCO_3 , mind a bázisos MgCO_3 hasonló mértékben hidrogéneződik. Ugyanakkor az utóbbiból következik, hogy elég nagy nyomáson a szabad hangyasav képződése, a kalcium-karbonáthoz hasonlóan, a bázisos magnézium-karbonát esetében is a reakciótermékként szereplő formiát sebességnövelő hatásával indokolható (3. táblázat).

3. táblázat. *Vízben rosszul oldódó karbonátok $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ -katalizált hidrogénezése különböző hőmérsékleten és nyomáson.*

(Reakció körülmények: 10 μmol $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$, 15 μmol mtppps , 1,0 mmol CaCO_3 , 0,5 mmol $\text{CaCO}_3\cdot\text{MgCO}_3$, 0,2 mmol $4\text{MgCO}_3\cdot\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{CO}_2/\text{H}_2=1:4$, 10 ml H_2O)

p/bar	t/h	T/°C	[HCO ₂ ⁻]/mM		
			CaCO ₃	CaCO ₃ ·MgCO ₃	4MgCO ₃ ·Mg(OH) ₂ ·H ₂ O
10	15	20	107,0	106,2	169,6
10	15	50	39,7	38,8	156,8
10	15	60	30,9	31,4	145,6
10	15	70	24,4	25,4	138,7
100	72	25	305,0	–	299,1

7. Megállapítottam, hogy a CaCO_3 , a bázisos MgCO_3 és a $\text{CaCO}_3\cdot\text{MgCO}_3$ hidrogénezésében a $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ valamivel nagyobb aktivitást mutat, mint a $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$, de a formiát képződésének tendenciái hasonló irányt mutatnak mindkét katalizátor esetében.

A $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ komplexhez hasonlóan a $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ is hatékonyan redukálja a CaCO_3 -ot, a bázisos MgCO_3 -ot és a dolomitot. Bár az előbbi katalizátorhoz hasonlóan a hidrogénezések eddig vizsgált összes pontjánál ugyanazok a tendenciák figyelhetők meg, a ruténium(II)komplex mégis minimálisan nagyobb aktivitást mutat, mint a ródium-katalizátor (3. és

4. táblázat). Ez azonban nem azzal hozható összefüggésbe, hogy a formiátok kisebb mértékű bomlását idézi elő a $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ katalizátor.

4. táblázat. A karbonátok $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ -katalizált hidrogénezése különböző hőmérsékleten és nyomáson.

(Reakció körülmények: 5 μmol $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$, 20 μmol mtppps, 1,0 mmol CaCO_3 , 0,5 mmol $\text{CaCO}_3\cdot\text{MgCO}_3$, 0,2 mmol $4\text{MgCO}_3\cdot\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{CO}_2/\text{H}_2=1:4$, 10 ml H_2O)

p/bar	t/h	T/°C	[HCO ₂ ⁻]/mM		
			CaCO ₃	CaCO ₃ ·MgCO ₃	4MgCO ₃ ·Mg(OH) ₂ ·H ₂ O
10	15	20	142,8	141,5	170,9
10	15	50	66,1	65,5	159,8
10	15	60	46,9	47,3	153,0
10	15	70	32,8	32,2	144,5
100	72	25	326,5	–	311,7

8. A $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ és a $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ komplexek alkalmazásával a vízben rosszul oldódó karbonátok hidrogénezése terén hatékony katalitikus rendszereket értem el.

Az általam kifejlesztett környezetbarát katalitikus rendszerekben az eddig elért legnagyobb 2120 katalitikus ciklusszám és az 530 h⁻¹ kezdeti reakciósebesség értékes eredménynek tekinthető (5. táblázat).

5. táblázat. A $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ és $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ -katalizált vizes kalcium- és magnézium-karbonát hidrogénezése.

(Reakció körülmények: 1 mM Katalizátor, mtppps/Rh=4,5:1, mtppps/Ru=4:1, $\text{CO}_2/\text{H}_2=1:4$, 10 ml H_2O)

Katalizátor	Karbonát	n _{karbonát} /mmol	p/bar	T/°C	t/h	TON	TOF/h ⁻¹
$[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$	CaCO ₃	10,0	100	25	72	2087	29
$[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$	CaCO ₃	5,0	100	60	7	1210	173
$[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$	MgCO ₃ (bázisos)	2,4	100	60	4	1988	497
$[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$	MgCO ₃ (bázisos)	2,4	100	60	4	2120	530

Ezzel több, mint átlagosnak tekinthetők ezek az átalakítások a más vizes vagy szerves oldószerekben kivitelezett hasonló szubkritikus folyamatok között.^[2]

9. Megvalósítottam a H₂ gáz mellőzésével a CaCO₃ redukcióját, olyan alternatív hidrogénforrásokkal, mint a polimetil-hidrosziloxán és a nátrium-hipofoszfít.

A PMHS (polimetil-hidrosziloxán) nem közvetlenül adja át hidrogén atomjait a HCO₃⁻-ra, hanem az átmenetifém-katalizátorok hatására H₂ fejlődik belőle és a HCO₂⁻ képződés a dihidrogénnel végzett redukciókhoz hasonlóan történik. A folyamatra a NaF promotor hatással bír. A hidrogén megjelenése előtt a reakcióoldat nem tartalmaz formiátot. Így nem meglepő, hogy a PMHS-el végzett katalitikus folyamatban egy indukciós periódus van. Ez nem tapasztalható a NaH₂PO₂ esetében, a formiát képződése itt azonnal megindul. A két redukálószerrel nem sokkal kisebb koncentrációkat értem el, mint a H₂ hatására 10 bar teljes gáznyomáson. Ugyanakkor az újonnan kifejlesztett rendszer az általam használt kísérleti technikákkal nem eredményezi azt a nagy konverziót, ami a dihidrogén segítségével nagy nyomáson érhető el (3., 4., 6., és 7. táblázat).

6. táblázat. A vizes CaCO₃ szuszpenzió redukciója PMHS hatására.

(Reakció körülmények: 10 μmol [RhCl(mtppps)₃], 5 μmol [{RuCl₂(mtppps)₂]₂], mtppps/Rh=4,5:1, mtppps/Ru=4:1, 1,0 mmol CaCO₃, * 0,3 mmol NaF, 10 ml H₂O)

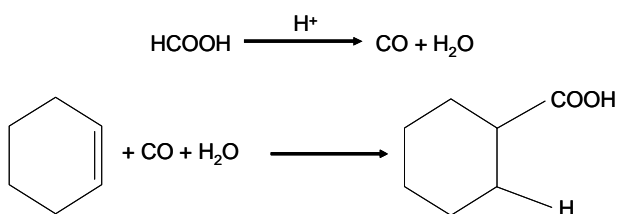
Katalizátor	V _{PMHS} /ml	p(CO ₂)/bar	t/h	T/°C	[HCO ₂ ⁻]/mM
[RhCl(mtppps) ₃]	1,3	2	15	70	15,8
[RhCl(mtppps) ₃]	1,3	2	15	60	17,2
[RhCl(mtppps) ₃]*	1,3	2	15	60	26,8
[[RuCl ₂ (mtppps) ₂] ₂]	1,3	2	15	70	17,5
[[RuCl ₂ (mtppps) ₂] ₂]	1,5	30	15	60	75,6
[[RuCl ₂ (mtppps) ₂] ₂]	1,3	2	15	60	20,3

7. táblázat. A kalcium-karbonát redukciója nátrium-hipofoszfít hatására.
(Reakció körülmények: 10 μmol $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$, 5 μmol $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$,
 $\text{mtppps}/\text{Rh}=4,5:1$, $\text{mtppps}/\text{Ru}=4:1$, 1 mmol CaCO_3 , 5 mmol NaH_2PO_2 , 10 ml H_2O)

Katalizátor	$p(\text{CO}_2)$ / bar	t/h	T/ $^\circ\text{C}$	$[\text{HCO}_2^-]$ /mM
$[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$	2	6	70	17,7
$[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$	2	6	60	23,0
$[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$	2	15	50	28,2
$[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$	2	15	70	19,2
$[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$	2	15	60	25,4
$[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$	6	15	60	18,6

10. Megvalósítottam a karbonátok hidrogénezéséből kapható formiátok felhasználását vizes kétfázisú katalitikus rendszerek segítségével, ami egyben lehetőséget ad a katalizátorok további alkalmazására újabb ciklusokban.

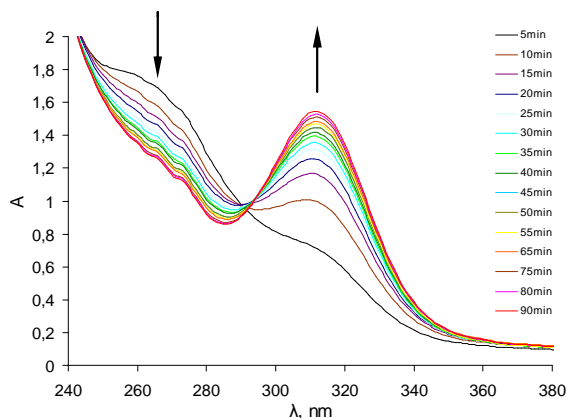
A karbonátok hidrogénezéséből kapható nagy formiát koncentrációkból kiindulva, savas kémhatású vizes kétfázisú rendszerekben megvalósítottam a keletkező hangyasav katalitikus addícióját a C=C kötést tartalmazó ciklohexénre (4. ábra). A reakcióelegy ciklohexán-karbonsav tartalma a $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ esetében eléri a 11,5%-ot, a $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ alkalmazásakor pedig akár a 20%-ot. Ezzel az eljárással lehetőség nyílik a karbonátok hidrogénezését követően a vizes fázisban maradt katalizátorok további felhasználására akár a hidrogénezési, akár a hidrokarboxilezési folyamatok alkalmával.



4. ábra. A hangyasav $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ - és $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ -katalizált addíciójának lehetséges módja a ciklohexénre.

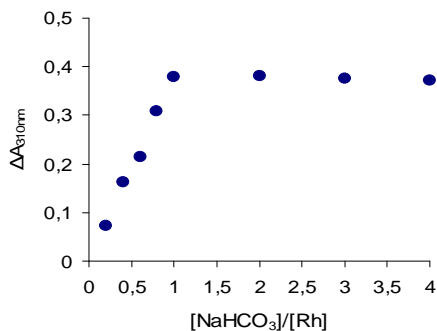
11. Javaslatot tettem a $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ -ből kapható bikarbonáto-komplex összetételére, illetve a HCO_3^- szerepére a ródium-katalizált hidrogén-karbonát hidrogénezésben.

A $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ és a NaHCO_3 elegy UV-VIS spektrofotometriás vizsgálata során 310 nm hullámhosszon abszorbancia növekedést tapasztaltam, 260 nm-en pedig ezzel ellentétes hatást figyeltem meg. Míg az előbbi a $[\text{Rh}(\text{HCO}_3)(\text{mtppps})_3]$ köztitermék kialakulásához rendelhető, addig az utóbbi a kiindulási $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ eltűnését jelentheti (5. ábra).



5. ábra. A $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ oldatának abszorbancia változása az idővel a NaHCO_3 hatására.

(Reakció körülmények: 1 mM $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$, 1,5 mM mtppps, 20 mM NaHCO_3 , 10 ml H_2O , 25°C)

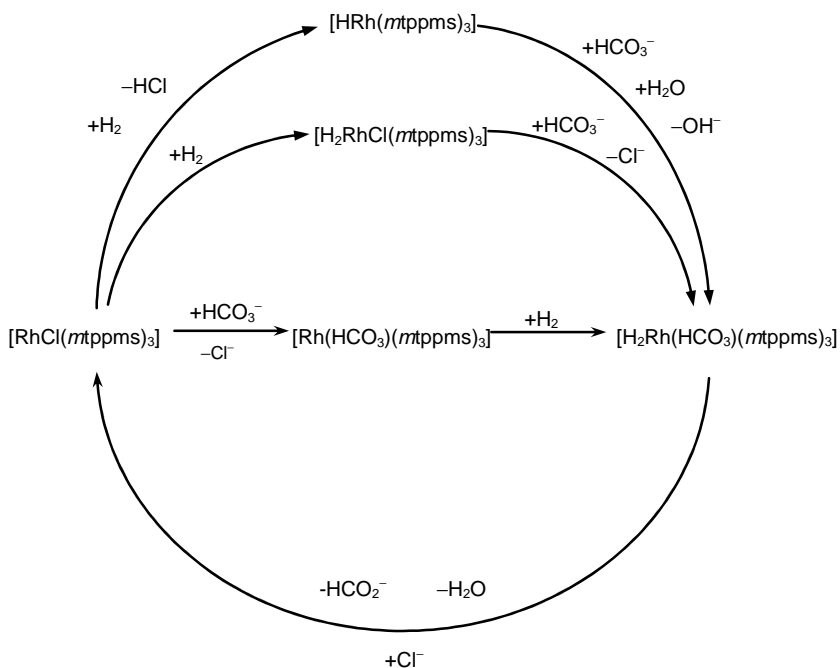


6. ábra. Az abszorbancia változása a katalizátor és a NaHCO_3 arányával 310 nm hullámhosszon.

(Reakció körülmények: 1 mM $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$, 1,5 mM mtppps, 10 ml H_2O , 25°C)

A bikarbonáto-komplex összetételére a mólaránygörbe adataiból következtettem, amely értelmében egységnyi ródiumatomra egyszeres hidrogén-karbonát-ion jut (6. ábra.). Valószínűsíthető, hogy a kiindulási komplex kloridjának HCO_3^- -ra való szubsztitúciója a katalitikus ciklus egyik állomása.

A $[\text{Rh}(\text{HCO}_3)(\text{mtpms})_3]$ szerkezet felderítésére irányuló vizsgálattal igazolni szerettem volna azt, hogy a $[\text{H}_2\text{Rh}(\text{HCO}_3)(\text{mtpms})_3]$ intermedier nemcsak a HCO_3^- és a $[\text{H}_2\text{RhCl}(\text{mtpms})_3]$ vagy a $[\text{RhH}(\text{mtpms})_3]$ kölcsönhatásából képződhet, hanem fordított sorrendben is, amikor a $[\text{RhCl}(\text{mtpms})_3]$ komplexből a megfelelő bikarbonáto-származék keletkezik, majd az tovább reagál a dihidrogénnel, biztosítva a $[\text{H}_2\text{Rh}(\text{HCO}_3)(\text{mtpms})_3]$ kialakulását. Ez utóbbiból redukcióval eliminálódik a formiát, miközben víz is keletkezik. A katalitikus hidrogénezési ciklus során tehát három különböző módon léphetnek kölcsönhatásba a szubsztrátumok a kiindulási ródiium(I)komplexszel, miközben a termék már valószínűleg egy módon szabadul fel (7. ábra).



7. ábra. A HCO_3^- $[\text{RhCl}(\text{mtpms})_3]$ -katalizálta hidrogénezésének lehetséges útjai.

Publikációs lista

A témához tartozó közlemények:

1. **István Józai** and Ferenc Joó: Hydrogenation of calcium carbonate in aqueous systems catalyzed by Rh(I)- and Ru(II)-complexes using poly(methylhydrosiloxane) or hypophosphite as hydrogen sources, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **2007**, *91*, 361-368.
2. **István Józai** and Ferenc Joó: Hydrogenation of aqueous mixtures of calcium carbonate and carbon dioxide using a water-soluble rhodium(I)-tertiary phosphine complex catalyst, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **2004**, *224*, 87-91.
3. **István Józai**, József Kovács and Ferenc Joó: Proc. 10th Asian Chem. Congress, Hanoi, Vietnam, **2003**, (in extenso).

Konferenciák:

1. **István Józai** and Ferenc Joó: Making use of Nature's most abundant carbon sources: CO₂ and carbonate rocks, P 0322, 14th *International Symposium on Homogeneous Catalysis*, Munich, Germany, 2004, *Book of abstracts*, 2004, p. 316.
2. **István Józai** and Ferenc Joó: Hydrogenation of calcium carbonate in aqueous suspension with soluble rhodium(I) catalysts, B-P2, 28th *International Conference on Solution Chemistry*, Debrecen, Hungary, 2003, *Book of abstracts*, 2003, p. 183.
3. **Józai István** és Joó Ferenc: Kalcium karbonát és szén-dioxid RhCl(mTPPMS)₃-katalizált hidrogénezése vizes közegben, XXVIII. *Komplekémiai Kollokvium*, Gyula, 2003, Magyarország.

Irodalomjegyzék

- [1] W. Leitner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2207-2221.
- [2] P. G. Jessop, F. Joó, C. C. Tai, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2425-2442.
- [3] F. Joó, G. Laurenczy, L. Nádasdi, J. Elek, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1999**, 971-972.



**HOMOGENEOUS CATALYTIC HYDROGENATION OF
POORLY WATER-SOLUBLE CARBONATES WITH
TRANSITION METAL COMPLEXES**

PhD thesis

István Józai

Supervisor: Prof. Ferenc Joó

University of Debrecen
Faculty of Sciences
Debrecen, 2007

Introduction, aims

The catalytic hydrogenation of CO₂ gives valuable initial compounds for further organic synthesis, namely formic acid, formaldehyde, methanol, carbon-monoxide and hydrocarbons can be achieved by this manner. The process may become economically feasible due to the large amount of cheap carbon-dioxide sources in nature and in industry. However, the hydrogenation of CO₂ is important not only from synthetic point of view, but has environmental benefits as well, because this process may reduce the anthropogenic carbon-dioxide pollution.^[1]

Water soluble transition metal complexes are effective catalysts of the CO₂ hydrogenation.^[2] During the catalysis carbon-dioxide can be reduced either in gaseous state or in chemically bonded form, namely carbonates also give formates in aqueous solution. The hydrogenation can also be performed with poorly soluble CaCO₃ if the system contains free CO₂, that, together with water dissolve carbonate to give HCO₃⁻, which is known to be the most effective substrate for the formate production.^[3]

In this work I studied the hydrogenation of poorly water soluble carbonates with [RhCl(*m*tp_pms)₃] and [{RuCl₂(*m*tp_pms)₂]₂] complex catalysts. My aim was to thoroughly study the influence of the reaction conditions on the process and to find the optimal parameters for effective catalytic systems. Furthermore, I tried to treat the main drawbacks of homogeneous catalysis, namely the high price of hydrogen gas and the low efficiency of recirculation of catalysts. For this purpose, I attempted to find alternative hydrogen sources and to create an aqueous biphasic catalytic system to recycle the catalyst and to synthesize new compounds from the hydrogenation product.

Experimental techniques and methods

Catalytic processes were carried out in a pressure proof (up to 12 bar) glass tube reactor and in a pressure proof (up to 120 bar) stainless steel reactor equipped with gas-inlet valves. Both reactors insured inert conditions for the oxygen and humidity sensitive catalysis.

The detection and quantitation of the hydrogenation products were performed with HPLC method. The HPLC system consisted of Waters 501 pump, Waters 490E UV/VIS detector, SUPELCOGEL[®] 610H styrene-divinylbenzene based ion-exchange column and a Rheodyne injector. The chromatographic conditions were: eluent 0.1% H₃PO₄, flow rate 1 mL/min,

isocratic mode, detection wavelength 210 nm, retention time of formates 9.5 ± 0.2 min.

The aqueous biphasic catalytic processes were followed by gas chromatography. For this purpose I used a Hewlett Packard 5890 Series II gas chromatograph with Chrompack WCOT Fused Silica $30\text{ m}\times 0.32\text{ mm}$, CP WAX52CB column. The chromatographic conditions were: Ar carrier gas with $1.7\cdot 10^5$ Pa, injector and detector temperature 250°C ; the oven temperature was adjust to 70°C for one minute and after that it was increased to 220°C with the rate of $23^\circ\text{C}/\text{min}$. Retention times: cyclohexane – 1.9 ± 0.2 min, cyclohexene – 2.0 ± 0.2 min, cyclohexanecarboxylic acid – 8.8 ± 0.2 min.

The results of HPLC and GC measurements were analyzed with Maxima 820 program.

The spectral behavior of the mixture of $[\text{RhCl}(\text{mtpms})_3]$ and NaHCO_3 was examined with Hewlett Packard HP 8453 diode-array spectrophotometer, using 0.2 mm thin quartz quvettes.

^1H and ^{31}P NMR measurements were performed on Bruker DRX 360 spectrometer.

Infrared spectra were recorded on PE Paragon FT 1000 instrument in KBr pellets.

Abbreviations

DBU	1,8-diazabicyclo(5.4.0)undec-7-ene
<i>mtpms</i>	meta-trisulfonato-triphenylphosphine
PMHS	poly(methylhydrosiloxane)
TOF	turnover frequency: turnover number per hour
TON	turnover number: mole product per mole catalyst

New scientific results

The new scientific results are summarized in the following 11 points:

1. I determined the influence of the reaction conditions on the rate of CaCO_3 hydrogenation catalyzed by $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$.

The concentration of HCO_2^- at the beginning of the hydrogenation of calcium carbonate (*Figure 1.*) up to 10 bar increased linearly with the increase of the amount of catalyst, carbonate and the pressure of H_2 and CO_2 , however it soon reached a limiting value. Furthermore a maximum in the reaction rate as a function of the gas phase composition and an optimum of catalyst to *mtppps* ratio was found at $p\text{CO}_2:p\text{H}_2=1:4$ and *mtppps*:Rh=4.5:1.

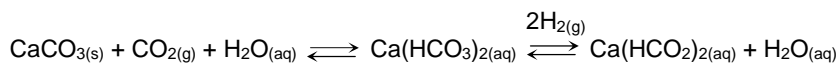


Figure 1. Hydrogenation of CaCO_3 suspension.

2. I found that the effect of the temperature on the $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ -catalyzed hydrogenation of calcium carbonate was twofold. The initial rate of the reaction increased in the 20-70°C range, however the final HCO_2^- concentration could be achieved at lower temperatures due to the decrease of the decomposition of formate.

The initial rate of the reaction increased in the 20-70°C range exponentially. The total process had apparent activation energy of 36 kJ mol⁻¹. After 15 h in contrast to the higher reaction rates at higher temperatures the final formate concentration became lower (*Figure 2.*). This was due to the $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ -catalyzed decomposition of formate, that might reach even 40% (*Figure 3.*). Therefore the limiting state of the hydrogenation of carbonate was an equilibrium of the reduction of CaCO_3 and the decomposition of $\text{Ca}(\text{HCO}_2)_2$.

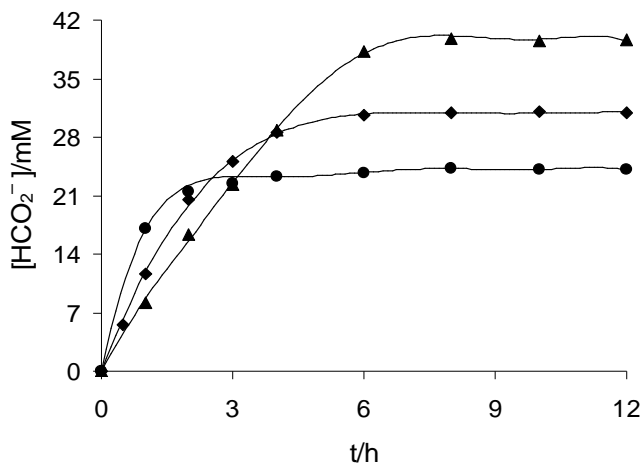


Figure 2. Effect of the temperature on the hydrogenation of CaCO_3 catalyzed by $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ in aqueous suspension.

(Conditions: $10 \mu\text{mol}$ $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$, $15 \mu\text{mol}$ mtppps , 1 mmol CaCO_3 , 10 mL H_2O , 2 bar CO_2 , 8 bar H_2 , ▲ 50°C , ◆ 60°C , ● 70°C)

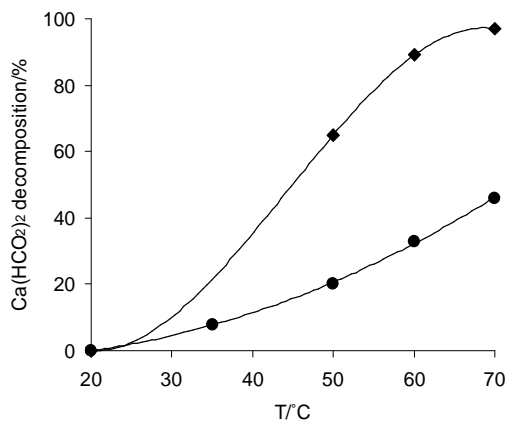


Figure 3. Effect of the temperature on the decomposition of formate.

(Conditions: $10 \mu\text{mol}$ $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$, $15 \mu\text{mol}$ mtppps , 1 mmol $\text{Ca}(\text{HCO}_2)_2$, 10 mL H_2O , 2 bar CO_2 , ◆ 8 bar Ar , ● 8 bar H_2 , 6 h)

3. I determined the optimal reaction parameters for the hydrogenation of calcium carbonate catalyzed by $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$. Under 10 bar total gas pressure, 107 mM HCO_2^- was obtained which

corresponded to more than 50% conversion of the initial carbonate amount.

1 mmol CaCO₃ at optimal 4.5:1 mtppps/Rh and 1:4 CO₂/H₂ ratio with 10 μmol [RhCl(mtppps)₃] gave 107 mM formate solution at 20°C. This was equal to 53.5% conversion of the initial calcium carbonate. The initial rate of this reaction was 2 h⁻¹ TOF.

4. In contrast to alcohols, amines increased the rate of the hydrogenation of CaCO₃ catalyzed by [RhCl(mtppps)₃].

Among alcohols ethanol slightly slowed down the hydrogenation of calcium carbonate, conversely ethyleneglycol somewhat accelerated the formate production. In contrast to alcohols, dimethylamine increased the reaction rate 3 times, triethylamine and DBU 5-6 times, respectively. The positive effect of amines can be explained with the increase of the pH of the solution. However, the character of the basic compounds had also an important role. However, CaCO₃ together with amines accelerated the hydrogenation of CO₂ (Table 1.).

Table 1. The role of alcohols and amines in the hydrogenation of CaCO₃ catalyzed by [RhCl(mtppps)₃] in aqueous suspension. (Conditions: 10 μmol [RhCl(mtppps)₃], 15 μmol mtppps, 1 mmol CaCO₃, V_{solution}=10 mL, 2 bar CO₂, 8 bar H₂, 60°C, 1 h, * reaction without CaCO₃)

Amine	n _{amine} /mmol	pH	[HCO ₂ ⁻]/mM	TON (TOF/h ⁻¹)
–	–	6.5	11.6	11.6
ethanol	17.0	6.5	11.4	11.4
ethyleneglycol	18.0	6.5	12.7	12.7
dimethylamine	7.3	7.5	36.2	36.2
trimethylamine	1.6	8.0	72.9	72.9
trimethylamine*	1.6	8.0	52.3	52.3
DBU	2.0	8.0	66.0	66.0
α-phenylethylamine	1.6	9.0	13.5	13.5

5. I achieved the complete hydrogenation of the initial amount of calcium carbonate above 50 bar total gas pressure. Under 100 bar the obtainable formate solutions corresponded up to 150% apparent conversion of CaCO_3 .

In addition of the total conversion of the initial calcium carbonate, above 50 bar I observed further hydrogenation of CO_2 . Free formic acid was obtained due to the effect of the reaction product $\text{Ca}(\text{HCO}_2)_2$. Under 100 bar 305 mM HCO_2^- solution was produced, that corresponds to 152.5% apparent conversion of the initial 1 mmol CaCO_3 (Table 2.). Under 100 bar from 5 mmol calcium carbonate I obtained a 2 M formate solution.

Table 2. Hydrogenation of calcium carbonate suspension under 100 bar pressure.

(Conditions: 10 μmol $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$, 15 μmol *mtppps*, 1 mmol CaCO_3 , 10 mL H_2O)

$n(\text{CaCO}_3)/$ mmol	$n(\text{Ca}(\text{HCO}_2)_2)/$ mmol	$p(\text{CO}_2)/$ bar	$p(\text{H}_2)/$ bar	T/°C	t/h	$[\text{HCO}_2^-]/$ mM
0.25	–	20	80	25	16	86
–	0.25	20	80	25	6	84
1.00	–	20	80	25	96	305
–	1.00	20	80	25	36	304

6. I achieved the hydrogenation of basic MgCO_3 and $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ with $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$. The reaction rate was influenced by the solubility of carbonates.

Under 10 bar $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ (dolomite) can be reduced to the same extent as CaCO_3 , however the rate of the hydrogenation of basic MgCO_3 $\{4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}\}$ was 5 times higher, and was equal to 85% conversion of the magnesium carbonate. This latter result can be connected to the higher solubility of the basic MgCO_3 . However, under 100 bar the differences between the reaction rates were negligible. The production of free formic acid can also be observed in the case of the basic MgCO_3 (Table 3.).

Table 3. Hydrogenation of carbonates with $[RhCl(mtppps)_3]$ at various temperatures and pressures.

(Conditions: 10 μ mol $[RhCl(mtppps)_3]$, 15 μ mol *mtppps*, 1.0 mmol $CaCO_3$, 0.5 mmol $CaCO_3 \cdot MgCO_3$, 0.2 mmol $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot H_2O$, $CO_2/H_2=1:4$, 10 mL H_2O)

p/bar	t/h	T/°C	$[HCO_2^-]/mM$		
			$CaCO_3$	$CaCO_3 \cdot MgCO_3$	$4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot H_2O$
10	15	20	107.0	106.2	169.6
10	15	50	39.7	38.8	156.8
10	15	60	30.9	31.4	145.6
10	15	70	24.4	25.4	138.7
100	72	25	305.0	–	299.1

7. I found that $[{RuCl_2(mtppps)_2}]_2$ showed slightly higher activity than $[RhCl(mtppps)_3]$ in the hydrogenation of $CaCO_3$, basic $MgCO_3$ and $CaCO_3 \cdot MgCO_3$, although both complexes reflected same tendencies in the catalytic processes.

Similar to $[RhCl(mtppps)_3]$, $[{RuCl_2(mtppps)_2}]_2$ could be successfully applied in the hydrogenation of $CaCO_3$, basic $MgCO_3$ and $CaCO_3 \cdot MgCO_3$. Although the tendencies in the hydrogenation processes were the same as in the case of $[RhCl(mtppps)_3]$, the slightly higher activity of the ruthenium(II) complex cannot be connected to its smaller activity in the formate decomposition. (Table 3. and Table 4.).

Table 4. Hydrogenation of carbonates catalyzed by $[{RuCl_2(mtppps)_2}]_2$ at various temperatures and pressures.

(Conditions: 5 μ mol $[{RuCl_2(mtppps)_2}]_2$, 20 μ mol *mtppps*, 1.0 mmol $CaCO_3$, 0.5 mmol $CaCO_3 \cdot MgCO_3$, 0.2 mmol $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot H_2O$, $CO_2/H_2=1:4$, 10 mL H_2O)

p/bar	t/h	T/°C	$[HCO_2^-]/mM$		
			$CaCO_3$	$CaCO_3 \cdot MgCO_3$	$4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot H_2O$
10	15	20	142.8	141.5	170.9
10	15	50	66.1	65.5	159.8
10	15	60	46.9	47.3	153.0
10	15	70	32.8	32.2	144.5
100	72	25	326.5	–	311.7

8. I achieved effective catalytic hydrogenation systems using $[RhCl(mtppps)_3]$ and $\{[RuCl_2(mtppps)_2]_2\}$ catalysts.

In these environment-friendly catalytic systems I obtained turnover numbers up to 2120 and turnover frequencies up to 530 h^{-1} (Table 5.). These results compare favorably to those obtained in other subcritical aqueous and organic systems.^[2]

Table 5. Effective catalytic hydrogenation systems containing $[RhCl(mtppps)_3]$ and $\{[RuCl_2(mtppps)_2]_2\}$ catalysts. (Conditions: 1 mM Catalyst, $mtppps/Rh=4,5:1$, $mtppps/Ru=4:1$, $CO_2/H_2=1:4$, 10 mL H_2O)

Catalyst	Carbonate	$n_{\text{carbonate}}/$ <i>mmol</i>	p/ bar	T/ $^{\circ}C$	t/h	TON	TOF/ h^{-1}
$[RhCl(mtppps)_3]$	$CaCO_3$	10.0	100	25	72	2087	28.9
$\{[RuCl_2(mtppps)_2]_2\}$	$CaCO_3$	5.0	100	60	7	1210	172.8
$[RhCl(mtppps)_3]$	$MgCO_3$ (basic)	2.4	100	60	4	1988	497.0
$\{[RuCl_2(mtppps)_2]_2\}$	$MgCO_3$ (basic)	2.4	100	60	4	2120	530.0

9. I successfully applied poly(methylhydrosiloxane) and sodium hypophosphite as alternative hydrogen sources in the hydrogenation of $CaCO_3$.

In the observed catalytic system PMHS could not transfer hydrogen atoms directly to HCO_3^- . Rather the reduction was accomplished with dihydrogen, that was generated from poly(methylhydrosiloxane) on the action of the catalysts, NaF being a promotor of the process. An induction period was also found in the reduction of calcium carbonate with PMHS. In contrast, in the case of NaH_2PO_2 the formate production proceeded continually from the beginning of the reduction of $CaCO_3$. Using alternative hydrogen sources the obtainable formate concentration was not much lower than in the catalytic processes with H_2 at 10 bar total gas pressure. On the other hand, above this pressure limit there were large differences in catalytic activity of the systems (Table 3., 4., 6., and 7.).

Table 6. Reduction of the aqueous suspension of CaCO_3 with PMHS.
(Conditions: $10 \mu\text{mol}$ $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$, $5 \mu\text{mol}$ $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$, $\text{mtppps}/\text{Rh}=4.5:1$, $\text{mtppps}/\text{Ru}=4:1$, 1.0 mmol CaCO_3 , 0.3 mmol NaF , 10 mL H_2O)

Catalyst	$V_{\text{PMHS}}/\text{mL}$	$p(\text{CO}_2)/\text{bar}$	t/h	T/°C	$[\text{HCO}_2^-]/\text{mM}$
$[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$	1.3	2	15	70	15.8
$[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$	1.3	2	15	60	17.2
$[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]^*$	1.3	2	15	60	26.8
$[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$	1.3	2	15	70	17.5
$[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$	1.5	30	15	60	75.6
$[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$	1.3	2	15	60	20.3

Table 7. Reduction of CaCO_3 with NaH_2PO_2 .
(Conditions: $10 \mu\text{mol}$ $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$, $5 \mu\text{mol}$ $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$, $\text{mtppps}/\text{Rh}=4.5:1$, $\text{mtppps}/\text{Ru}=4:1$, 1 mmol CaCO_3 , 5 mmol NaH_2PO_2 , 10 mL H_2O)

Catalyst	$p(\text{CO}_2)/\text{bar}$	t/h	T/°C	$[\text{HCO}_2^-]/\text{mM}$
$[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$	2	6	70	17.7
$[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$	2	6	60	23.0
$[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$	2	15	50	28.2
$[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$	2	15	70	19.2
$[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$	2	15	60	25.4
$[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$	6	15	60	18.6

10. The product of the hydrogenation of carbonates was used for the hydrocarboxylation of cyclohexene. This gave a chance to reuse the catalysts in other catalytic cycles as well.

At the end of the hydrogenation processes of CaCO_3 concentrated formate solutions could be obtained, which gave free formic acid in acidic medium. It was found, that if I add cyclohexene to the above mentioned systems, cyclohexanecarboxylic acid was produced with conversions of cyclohexene up to 11.5% and 20% with $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ and $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$, respectively. The formate obtained in the hydrogenation processes can be

recovered in the organic phase in the form of cyclohexanecarboxylic acid and the catalysts remaining in the aqueous solution could be applied in other catalytic cycles.

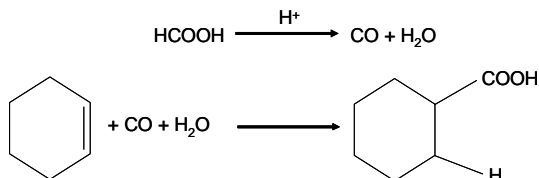


Figure 4. Addition of formic acid to cyclohexene catalyzed by $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ and $\{[\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2]_2\}$ complexes.

11. I proposed a possible reaction route of the hydrogenation of aqueous CaCO_3 suspension catalyzed by $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$.

The mixture of $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ and NaHCO_3 was examined by UV-VIS spectrophotometry. The measurements showed spectral changes at 310 nm and 260 nm. The increase of the absorbance at 310 nm could be explained by the formation of a bicarbonate complex during the reaction of sodium bicarbonate and rhodium-*mtppps* complex. The decrease of the absorbance at 260 nm showed the disappearance of the $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ (Figure 5.).

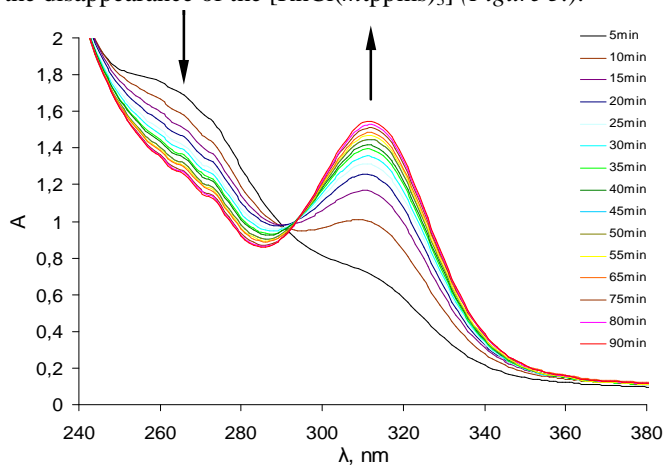


Figure 5. UV-VIS Spectral changes of the mixture of $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ and NaHCO_3 .
(Conditions: 1 mM $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$, 1.5 mM *mtppps*, 20 mM NaHCO_3 , 10 mL H_2O , 25°C)

The molar ratio curve, based upon UV-VIS measurements revealed that the bicarbonate complex has a composition of $[\text{Rh}(\text{HCO}_3)(\text{mtppps})_3]$ (Figure 6.).

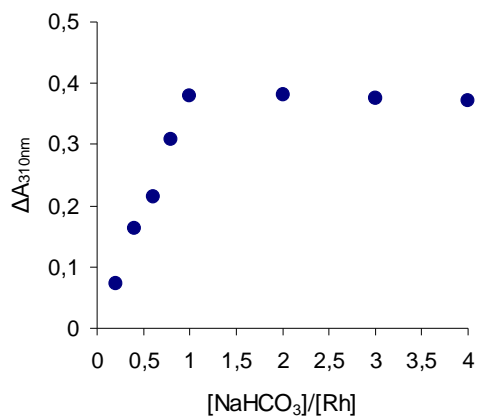


Figure 6. Effect of the NaHCO_3 and the $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ ratio on the spectral changes of the reaction mixture at 310 nm wavelength. (Conditions: 1 mM $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$, 1.5 mM mtppps, 10 mL H_2O , 25°C)

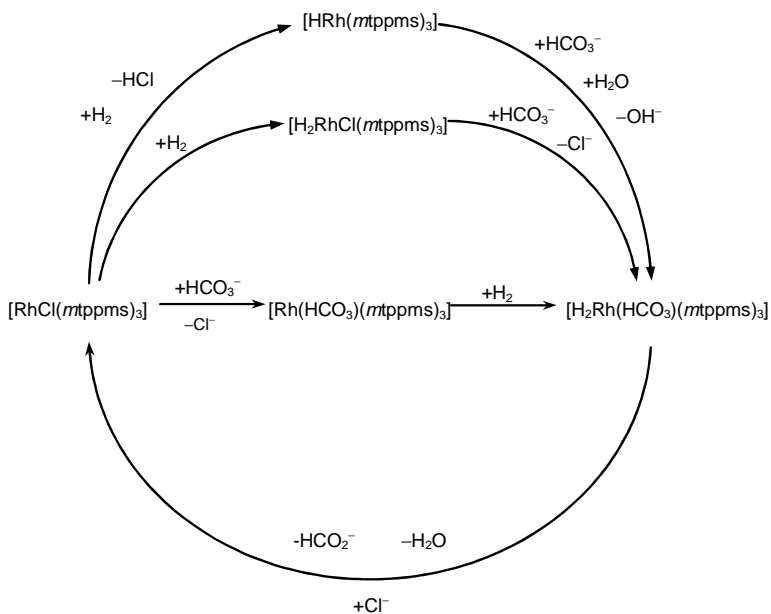


Figure 7. Possible routes for the hydrogenation of carbonates catalyzed by $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ complex.

The hydrogenation of poorly soluble carbonates may proceed at least on three reaction routes. During the catalytic process, $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ can react with H_2 giving $[\text{H}_2\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ and $[\text{RhH}(\text{mtppps})_3]$ complexes. On the other hand, the rhodium(I) complex may yield $[\text{Rh}(\text{HCO}_3)(\text{mtppps})_3]$ with HCO_3^- produced by the action of CO_2 and H_2O on poorly soluble carbonates. All of these intermediate complexes react further with HCO_3^- and H_2 respectively to give $[\text{H}_2\text{Rh}(\text{HCO}_3)(\text{mtppps})_3]$. From the latter intermediate, formate is reductively eliminated (*Figure 7*).

List of publication

Articles connected to the topic of this thesis:

1. **István Józai** and Ferenc Joó: Hydrogenation of calcium carbonate in aqueous systems catalyzed by Rh(I)- and Ru(II)-complexes using poly(methylhydrosiloxane) or hypophosphite as hydrogen sources, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **2007**, *91*, 361-368.
2. **István Józai** and Ferenc Joó: Hydrogenation of aqueous mixtures of calcium carbonate and carbon dioxide using a water-soluble rhodium(I)-tertiary phosphine complex catalyst, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **2004**, *224*, 87-91.
3. **István Józai**, József Kovács and Ferenc Joó: Proc. 10th Asian Chem. Congress, Hanoi, Vietnam, **2003**, (in extenso).

Conferences:

1. **István Józai** and Ferenc Joó: Making use of Nature's most abundant carbon sources: CO_2 and carbonate rocks, P 0322, *14th International Symposium on Homogeneous Catalysis*, Munich, Germany, 2004, *Book of abstracts*, 2004, p. 316.
2. **István Józai** and Ferenc Joó: Hydrogenation of calcium carbonate in aqueous suspension with soluble rhodium(I) catalysts, B-P2, *28 International Conference on Solution Chemistry*, Debrecen, Hungary, 2003, *Book of abstracts*, 2003, p. 183.

3. **Jószai István** és Joó Ferenc: Kalcium karbonát és szén-dioxid RhCl(mTPPMS)₃-katalizált hidrogénezése vizes közegben, *XXVIII. Komplexkémiai Kollokvium*, Gyula, 2003, Magyarország.

References

- [1] W. Leitner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2207-2221.
- [2] P. G. Jessop, F. Joó, C. C. Tai, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2425-2442.
- [3] F. Joó, G. Laurenczy, L. Nádasi, J. Elek, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1999**, 971-972.