



# Szerkezeti finomhangolás a frusztrált Lewis-párok kémiájában

DOKTORI ÉRTEKEZÉS

Dorkó Éva

Eötvös Loránd Tudományegyetem Természettudományi Kar  
Kémia Doktori Iskola  
Iskolavezető: *Dr. Császár Attila*

Szintetikus kémia, anyagtudomány, biomolekuláris kémia program  
Programvezető: *Dr. Perczel András*

Magyar Tudományos Akadémia, Természettudományi Kutatóközpont  
Szerves Kémia Intézet

Témavezető: *Dr. Soós Tibor*  
tudományos főmunkatárs

2017

# Tartalomjegyzék

Köszönetnyilvánítás .....	4
Rövidítésjegyzék .....	5
1. Bevezetés .....	6
2. Irodalmi áttekintés .....	7
2.1. Lewis-elmélete és a datív kötés erőssége .....	7
2.2. Egyedi reaktivitású sav-bázis párok .....	12
2.3. A hidrogénmolekula katalitikus aktiválása .....	13
2.4. Katalizátor-fejlesztések .....	14
2.5. Az FLP katalízis mechanizmusa .....	17
2.6. Sav- és báziserősség .....	20
2.7. A sztérikus zsúfoltság hatása .....	23
2.8. Karbonilvegyületek redukciója .....	25
2.9. Karbonilvegyületek katalitikus redukciója .....	27
2.10. Iminek redukciója víz jelenlétében .....	28
3. Célkitűzés .....	31
4. Eredmények .....	32
4.1. Lewis-saverősség mérése .....	32
4.2. Reaktivitás vizsgálatok .....	39
4.3. Sztérikus tulajdonságok vizsgálata - többféle Lewis-savasság .....	42
4.4. A nem szimmetrikusan szubsztituált triaril-boránok szintézise .....	45
4.5. A nem szimmetrikusan szubsztituált boránok Lewis-savassága .....	47
4.6. A borán konformerek azonosítása .....	49
4.7. „Pseudo-soft” boránok fejlesztése – víztolerancia .....	53
4.8. Víztolerancia vizsgálatok .....	55
4.9. A víztolerancia kihasználása .....	59
5. Összefoglalás .....	66
6. Summary .....	67
7. Kísérleti rész .....	68
7.1. Anyagok és módszerek .....	68
7.2. Boránok szintézise a Lewis-savasság méréshez .....	69
7.2.1 Boronsavak általános szintézise: .....	69
7.2.2. Kálium aril-trifluorborát sók általános szintézise .....	70
7.2.3. Grignard reagensek előállítása .....	71
7.2.4. Triaril boránok általános szintézise .....	72
7.3. Hidridion affinitás mérések .....	75
7.4. Lewis-savasság mérések Gutmann-Beckett módszerrel .....	76
7.4.1. Et <sub>3</sub> P=O diklórmetánban .....	76
7.4.2. Et <sub>3</sub> P=O benzolban .....	77
7.4.3. Ph <sub>3</sub> P=O diklórmetánban .....	77
7.5. Reaktivitás vizsgálata .....	78
7.6. Reagensek szintézise .....	78
7.7. Triaril-boránok szintézise .....	80
7.8. Nem szimmetrikusan szubsztituált boránok Lewis-savassága .....	81
7.8.1 Gutmann-Beckett módszer .....	81
7.8.2 Elektron affinitás .....	82
7.9. DABCO-víz-borán komplexek előállítása .....	82
7.10. Reduktív aminálás .....	83
7.10.1 <i>tert</i> -Butil-benzaldimin redukciója inert körülmények közt .....	83

7.10.2 Benzaldehyd és benzilamin redukív aminálása .....	83
7.10.3 Oldószer és vízmegkötő szer vizsgálata.....	83
7.10.4 Általános eljárás a redukív aminálásra.....	84
7.10.5 Általános eljárás a redukív aminálást követő feldolgozásra .....	84
7.11. Redukív aminálással előállított aminok karakterizálása .....	84
8. Függelék .....	91
8.1. Redukív aminálás .....	91
8.2. NMR módszerek .....	91
8.3. Elméleti kémiai módszerek .....	92
8.4. A számolt térszerkezetek.....	93
9. Irodalomjegyzék.....	96

## Köszönetnyilvánítás

Köszönetemet fejezem ki **Dr. Soós Tibor** témavezetőmnek a téma kiválasztásáért, valamint azért a hathatós szakmai támogatásért, amely egész munkám során végigkísért.

Köszönetet mondok **Dr. Pokol György** igazgatónak, hogy lehetőséget biztosított a Magyar Tudományos Akadémia Természettudományi Kutatóközpontjának Szerves Kémiai Intézetében doktori munkám elvégzéséhez.

Köszönettel tartozom **Dr. Domján Attilának**, **Szabó Márknak** és **Kovács Benjáminnak** az NMR spektrumok elkészítéséért és értelmezésükben nyújtott segítségükért.

Szeretnék köszönetet mondani **Dr. Pápai Imrének**, **Kótai Biankának** és **Földes Tamásnak** a DFT számítások elvégzéséért és az eredmények értelmezésében nyújtott segítségükért.

**Dr. Drahos Lászlót** a tömegspektrometriás mérésekért illeti köszönet.

Köszönettel tartozom továbbá **Dr. Mehdi Hasannak**, **Bakos Máriának**, **Dr. Varga Szilárdnak** és **Dr. Gyömöre Ádámnak**, akikhez munkám során bármilyen szakmai problémával, kérdéssel nyugodtan fordulhattam.

Köszönet **Dobi Zoltánnak** és **Martin Gábornak** a dolgozatomban található hibák fáradhatatlan javításáért.

Az elmúlt években nyújtott állandó segítségükért köszönet illeti az MTA TTK SZKI Organokatalízis Laboratóriumban dolgozó valamennyi munkatársamat: **Fegyverneki Dánielt**, **Berkes Barbarát**, **Ozsváth Kristófot**, **Spránitz Pétert**, **Bacsó Andrást**, **Horváth Dániel Vajkot**, **Kardos Györgyöt**, **Szigeti Mariannt**, **Fazekas Szilviát**, **Moórné Hunyadi Beatrixot** és **Vincze Andreát**.

Végül, de nem utolsó sorban hálával tartozom családomnak, szeretteimnek, valamint barátaimnak türelmükért és a sok biztató, bátorító szóért.

## Rövidítésjegyzék

<b>ACN</b>	acetonitril
<b>Ar</b>	aril csoport
<b><sup>t</sup>Bu</b>	<i>tert</i> -butil csoport
<b>Cy</b>	ciklohexil csoport
<b>DABCO</b>	1,4-diazabiciklo[2.2.2]oktán
<b>DFT</b>	sűrűségfunkcionál elmélet (Density Functional Theory)
<b>ee</b>	enantiomer felesleg (enantiomeric excess)
<b>E<sub>f</sub></b>	frusztrációs energia
<b>FIA</b>	fluorid ion affinitás
<b>FLP</b>	frusztrált Lewis-sav, Lewis-bázis pár (frustrated Lewis pair)
<b>GC</b>	gázkromatográfia
<b>LB</b>	Lewis-bázis
<b>LS</b>	Lewis-sav
<b>Me</b>	metil csoport
<b>Mes</b>	mezitil (2,4,6-trimetilfenil) csoport
<b>MS</b>	tömegspektrometria
<b>NMR</b>	mágneses magrezonancia spektroszkópia
<b><sup>i</sup>Pr</b>	izopropil csoport
<b>Ph</b>	fenil csoport
<b>Py</b>	piridin
<b>THF</b>	tetrahidrofurán
<b>TS</b>	átmeneti állapot (Transition State)

# 1. Bevezetés

A vegyi-, gyógyszer- illetve élelmiszeripar által végzett kémiai átalakítások többsége katalitikus folyamat, emiatt a katalizátorok nagy szerepet játszanak a modern életvitel fenntartásában. Az egyik legfontosabb reakció a katalitikus hidrogénezés, amelyben általában egy átmenetifémet alkalmaznak katalizátorként, azonban toxicitási problémák, és a késztermékekre vonatkozó szigorodó tisztasági elvárások miatt felmerült az igény nem átmenetifém-típusú hidrogénező katalizátorok előállítására.

A főcsoportbeli elemekre épülő katalitikus rendszerek fejlesztésében újszerű stratégiát nyújt a frusztrált Lewis-sav, Lewis-bázis párok (frustrated Lewis pairs, FLP) elve, amelyet Stephan és munkatársai publikáltak 2006-ban.<sup>1</sup> Az FLP rendszer, amely sztérikusan zsúfolt Lewis-savat és -bázist tartalmaz, képes a hidrogénmolekulát heterolitikusan hasítani, és többféle aktivált kettős kötést katalitikusan redukálni átmenetifémek használata nélkül.<sup>2</sup>

Az elmúlt évtizedben az FLP katalízis területén elért számos eredmény ellenére még mindig vannak olyan korlátok, amelyek további fejlesztést igényelnek. Az FLP rendszerek jelenlegi legnagyobb gyengesége, hogy többségük csak inert körülmények közt, speciális berendezések segítségével alkalmazható, ugyanis fokozottan érzékenyek a víz jelenlétére.

Doktori munkám során olyan új, frusztrált FLP katalizátorok fejlesztésével foglalkoztam, amelyek tolerálják a vizet, és inert körülmények nélkül alkalmazhatók katalitikus hidrogénezésre kondenzációs reakciókban is, melyekben víz keletkezik. A víztoleranciát a katalízisben használt Lewis-savak és -bázisok szerkezetének finomhangolásával kívántam elérni. Ezért célom volt az is, hogy behatóan tanulmányozzam a katalizátorok Lewis-sav- és báziserősségét befolyásoló sztérikus és elektronikus hatásokat, és vizsgáljam befolyásukat a használt FLP rendszerek katalitikus aktivitására.

Disszertációban röviden összefoglalom az FLP katalizátorokkal, illetve a sav- és báziserősséggel kapcsolatos irodalmat, bemutatom a Lewis-saverősség és reaktivitás közti összefüggés, és az oxovegyületek redukzív aminálása terén elért eredményeket.

## 2. Irodalmi áttekintés

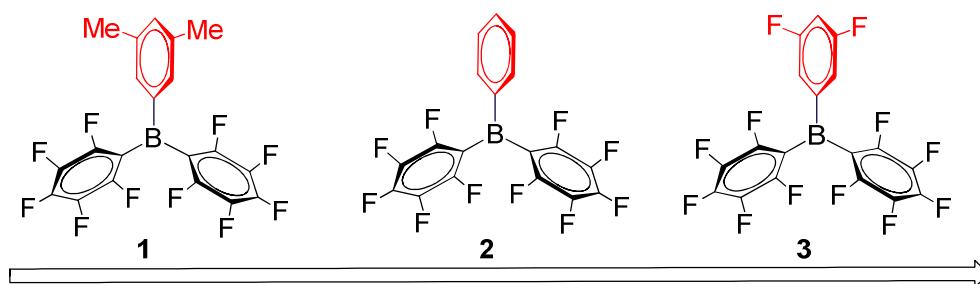
### 2.1. Lewis-elmélete és a datív kötés erőssége

1923-ban *Gilbert N. Lewis*<sup>3</sup> kiterjesztette *Brønsted* és *Lowry*<sup>4</sup> sav-bázis elméletét azzal, hogy az elektronpároknak a kialakuló kötésben való eredete alapján tárgyalta a savakat és bázisokat. E szerint a Lewis-sav elektronpár-akceptor, a Lewis-bázis pedig elektronpár-donor, közböcsítési reakciójuk során Lewis-sav/bázis addukt képződik.

*Pearson* 1963-ban vezette be elméletét, amelyben a Lewis-savakat és -bázisokat elektronikus tulajdonságaik alapján kemény és lágy („*hard and soft acids and bases*”, *HSAB*) csoportokba osztotta.<sup>5</sup> Ez a rendszerezés segíti a különböző savak és bázisok közötti reakció előrejelzését: kemény bázisok szívesebben reagálnak kemény savakkal, és a létrejövő kötés ionos karakterű, míg lágy bázisok lágy savakkal hoznak létre erősebb és kovalens jellegű kötetst. 1983-ban *Pearson* és *Robert Parr* kiterjesztette a *HSAB* elméletet, és bevezette az abszolút keménység fogalmát, ezáltal elméleti kémiai számítások alapján számértékek rendelhetőek a lágysághoz és a keménységhez.<sup>6</sup>

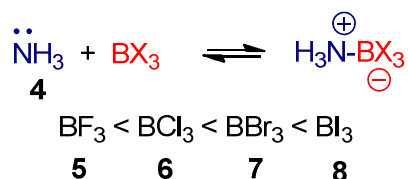
Míg a *Brønsted* savak és bázisok erőssége megadható a  $pK_a$ , illetve  $pK_b$  értékek segítségével, addig a Lewis-savak és bázisok esetében nehéz általános érvényű, abszolút erősségű skálát készíteni.<sup>7</sup> Bár több skálára tettek javaslatot, ezek alkalmazhatóságát korlátozza a Lewis-savak és -bázisok szerkezeti felépítésének sokszínűsége, valamint az, hogy a skálák nehezen összehasonlíthatóak, mivel más-más bázist/savat használnak a mérésekhez.

A referenciabázis/sav elektronikus és sztérikus tulajdonságai nagymértékben befolyásolhatják a keletkező LS-LB addukt datív kötésének erősségét. Például a központi atomhoz kapcsolódó elektronszívó vagy -küldő csoportok hatással vannak a Lewis-sav elektronikus tulajdonságaira, ezáltal a Lewis-saverősségre. Az 1. ábrán látható triaril-boránok esetében Me<H<F (1<2<3) irányban nőtt a vizsgált boránok Lewis-saverőssége.<sup>8,9</sup>



1. ábra. Triaril-boránok saverősségének változása az aril gyűrűkön lévő csoportok hatására, FIA számítások alapján. Az ábrán a nyíl mutatja, amelyik irányba nő a Lewis-saverősség

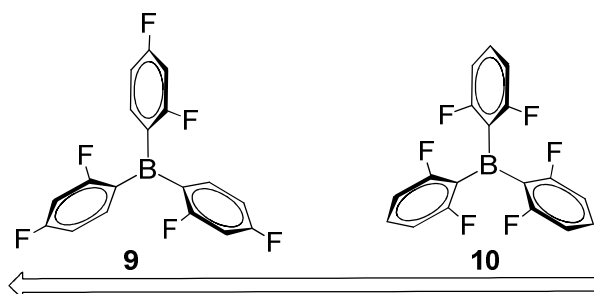
Egy másik elektronikus hatást figyeltek meg ammónia (4) és bórtrihalogenidek (5-8) reakcióinak vizsgálata során (2. ábra). Azt tapasztalták, hogy a komplexek stabilitási sorrendje pont a fordítottja annak, amit az elektronegativitások alapján várnánk.<sup>10</sup>



2. ábra. Az ammónia (4) reakciója bórtrihalogenidekkel (5-8), és a kapott saverősségi sorrend.

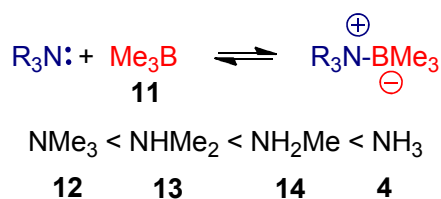
A megfigyelést azzal magyarázták, hogy a fluor atomok betöltött  $p_z$ -pályái és a bór atom üres  $p_z$ -pályája közt kedvező az átfedés, ezáltal a központi atom elektronhiánya ún. viszontkoordináción keresztül csökkenhet. A viszontkoordináció hatékonysága az eltérő főkvantumszámú pályák energiakülönbsége miatt fokozatosan csökken a periódusos rendszerben függőlegesen lefelé haladva.

Az elektronikus hatások mellett a másik jelentős tényező a központi atom – a Lewis-sav centrum – hozzáférhetősége, amely nagyban függ a központi atomhoz kapcsolódó ligandumok méretétől és árnyékoló hatásától. Ez a sztérikus hatás a magyarázata annak, hogy a mono-*orto*-szubsztituált borán (9) erősebb Lewis-sav, mint a di-*orto*-szubsztituált (10, 3. ábra). A mérés során alkalmazott bázis jobban hozzáfér 9-hez, emiatt erősebb datív kötés alakul ki.



3. ábra. Lewis-savasság változása a fluoratomok helyzete alapján, Gutmann-Beckett mérések alapján. Az ábrán a nyíl jelzi, amelyik irányba nő a Lewis-saverősség

A sztérikus hatások jelentőségére Herbert C. Brown<sup>11</sup> kutatásai hívták fel a figyelmet. Brown és munkatársai kísérleteik során trimetil-borán (11) és különböző amin-bázisok (12-14, 4) reakcióját vizsgálták (4. ábra).

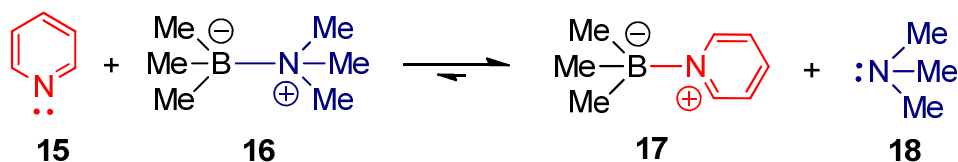


4. ábra. Trimetil-borán (11) reakciója aminokkal (12-14, 4), és a kapott báziserősségi sorrend.



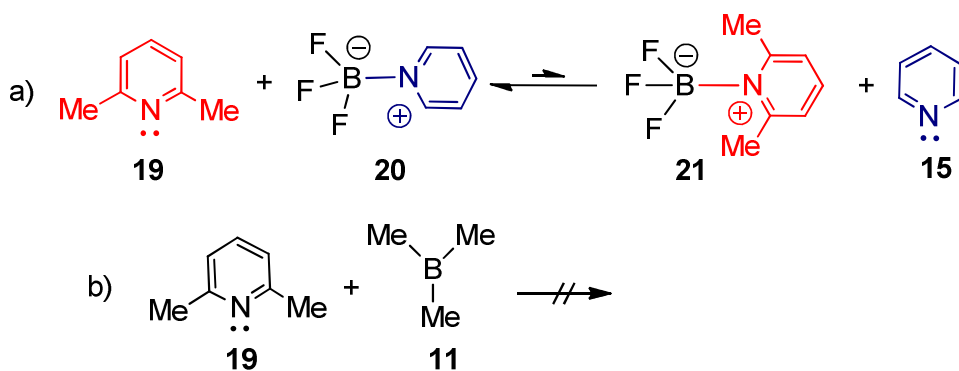
Tapasztalataik szerint az ammóniával (4) erősebb kötést alakít ki a trimetil-borán (11), mint az alkilezett származékokkal (12-14). Ez a várttal ellentétes eredmény, hiszen az alkil csoportok elektronküldő jellege alapján a báziserősség fordított tendenciát mutat. Magyarázatuk szerint az ammónia (4) fizikailag „kisebb”, vagyis könnyebben odafér a trimetil-boránhoz (11). Ha nem lennének sztérikus effektusok, akkor a várt bázissorrendet kapnánk, azonban a boránon (11) és az aminokon (12-14) lévő alkil csoportok van der Waals taszítása miatt a sorrend megfordul.

Szintén a sztérikus hatások jelentőségét mutatják a piridinnel (15) végzett kísérleteik (5. ábra). Piridint (15) adva  $\text{Me}_3\text{B-NMe}_3$  komplex (16) oldatához azt tapasztalták, hogy bár a piridin (15) gyengébb bázis, mégis egyensúlyi elegy alakult ki, amelyben a piridin- $\text{BMe}_3$  (17) komplex képződésének irányába tolódott el az egyensúly.



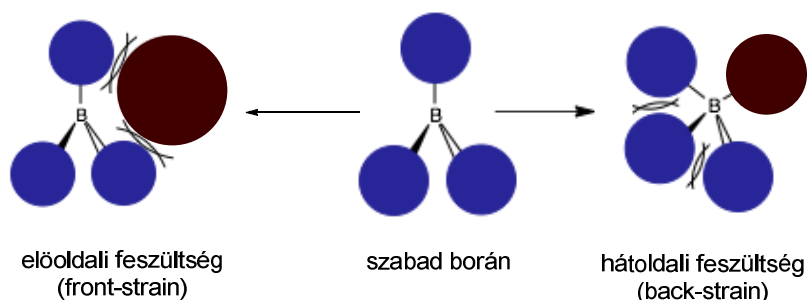
5. ábra: Piridin (15) és  $\text{Me}_3\text{B-NMe}_3$  (16) reakciója

Piridin (15) és lutidin (19)  $\text{BF}_3$ -mal való komplexképzését összehasonlítva (6/a. ábra) azt tapasztalták, hogy bár a lutidin (19) bázicitása nagyobb, mégis a piridin- $\text{BF}_3$  komplex (20) irányába tolódik el az egyensúly. Azt is feljegyezték, hogy a lutidin (19) egyáltalán nem alakít ki datív kötést a trimetil-boránnal (11), a nagyfokú sztérikus taszítás miatt (6/b. ábra).



6. ábra. a) Lutidin (19) és piridin- $\text{BF}_3$  (20) reakciója, b) lutidin (19) és  $\text{BMe}_3$  (11) reakciója

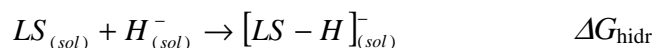
Brown és munkatársai kétféle, a van der Waals taszításból eredő feszültséget definiáltak, amelyek Lewis-savak és -bázisok reakciója esetén gyengíthetők, vagy akár meg is akadályozhatják a datív kötés kialakulását (7. ábra).



7. ábra. A szterikus feszültségek egy Lewis-sav (pl. egy triaril-borán) esetén.  
Kék körök: a triaril-borán ligandumai. Barna kör: a koordináló bázis.

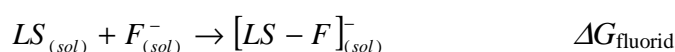
*Előoldali feszültség (front-strain)* akkor jelenhet meg, amikor a datív kötés kialakítása során a Lewis-sav nagy térkitöltésű ligandumai és a belépő bázis ligandumai közt van der Waals taszítás lép fel. Az ún. *hátdoldali feszültség (back-strain)* akkor léphet fel, amikor a datív kötés kialakítása során a Lewis-sav nagyméretű ligandumai közt taszító kölcsönhatás lép fel, ami akadályozza a térszerkezet változását, például bór atom esetén az  $sp^2 \rightarrow sp^3$  átalakulást.

Pearson és Parr keménységi skálája mellett más relatív sav- és báziserősségi skálák is elterjedtek, amelyek a szterikus hatásokat is figyelembe veszik. Ilyen például a *hidridion affinitás*, vagy hidridicitás, amely a Lewis-savasság egyik elméleti kémiai módszerekkel (pl. DFT, ld. függelék) becsült mérőszáma.<sup>12</sup> A számolt érték az alábbi reakció szabadentalpiája standard körülmények között ( $T = 298,15$  K, és  $c = 1$  mol/dm<sup>3</sup>), ahol  $LS_{(sol)}$  a szolvatált Lewis-sav,  $[LS-H]^-_{(sol)}$  a szolvatált Lewis-sav-hidrid, és  $H^-_{(sol)}$  a szolvatált hidridion.



A módszer segítségével a szterikus hatások szétválaszthatóak, és elkülönítve vizsgálhatóak, mivel a belépő hidridion kisméretű, ezért az előoldali feszültség hatása elhanyagolható. Viszont a Lewis-sav szerkezete változik a datív kötés kialakítása során, vagyis fellép a nagyméretű ligandumok közel kerüléséből adódó hátdoldali taszítás.

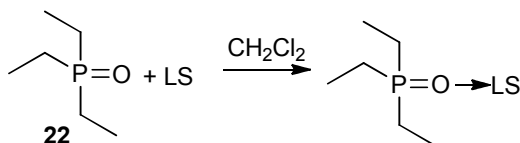
Az előző skálához nagyon hasonló a szintén elméleti kémiai módszerekkel meghatározott *fluorid-ion affinitás (FIA)*.<sup>13</sup> Mivel a fluorid-ion nagyon bázikus és kicsi, ezért könnyen reagál Lewis-savakkal, így az alábbi reakció reakcióentalpiája standard körülmények közt jellemzi a Lewis-sav erősségét.  $LS_{(sol)}$  a szolvatált Lewis-sav,  $[LS-F]^-_{(sol)}$  a szolvatált Lewis-sav-fluorid, és  $F^-_{(sol)}$  a szolvatált fluorid-ion. Ez a módszer is alkalmazható a fentiek alapján a szterikus hatások szétválasztásának vizsgálatához.



Az Lewis-savak *elektronaffinitása* meghatározható ciklikus voltammetriával. A kapott redukciós potenciál összefüggésbe hozható a Lewis-sav akceptor pályájának elektronsűrűségé-

vel.<sup>14</sup> A mérés során a vegyület csak egy elektronnal reagál, vagyis nem jelentős a sztérikus taszítás (előoldali feszültség), illetve a térbeli torzulás a molekulában (hátdoldali-feszültség).<sup>15</sup>

Szintén kísérleti módszer a Lewis-savak esetén használt *Gutmann-Beckett skála*.<sup>16</sup> Gutmann célja eredetileg az volt, hogy oldószerek elektrofil karakterét kvantitatívan meghatározza. Az általa definiált skála azon alapszik, hogy az Et<sub>3</sub>PO (**22**) Lewis-bázis oxigén atomja datív kötést alakít ki a Lewis-savval, ekkor a bázis <sup>31</sup>P-NMR jelének kémiai eltolódása megváltozik, és ezt a változást detektálják NMR mérés segítségével (8. ábra).

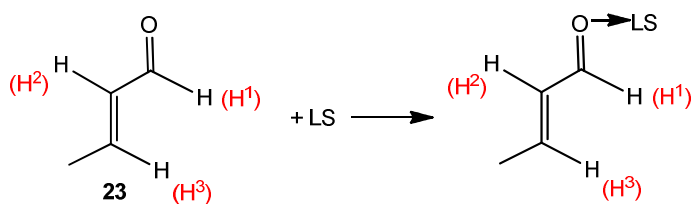


8. ábra. Trietil-foszfinoxid (**17**) reakciója Lewis-savakkal

Gutmann az eltolódások alapján két referenciapontot adott meg a skálán: Et<sub>3</sub>PO eltolódása hexánban ( $\delta = 41,0$  ppm), és SbCl<sub>5</sub>-ben ( $\delta = 86,1$  ppm). A referenciapontok alapján ún. akceptorszámot ( $AN = 2,21 * (\delta_{\text{minta}} - 41,0)$ ) rendelt a vizsgált oldószerekhez. Minél nagyobb a szám, annál erősebb Lewis-sav az oldószér.

Ezt a skálát terjesztette ki Beckett más Lewis-savakra,<sup>17</sup> amelyek savassága megadható kis akceptorszámú oldószérben (pl. diklórometán vagy benzol) való mérés során. A 0 referenciapont ilyen esetben a tiszta oldószérben mért <sup>31</sup>P-NMR eltolódás, a 100-as pont az adott mérési sorozatban a legerősebb savból keletkező Et<sub>3</sub>PO-borán addukt eltolódása. Ebben az esetben nem akceptorszámot definiálunk, hanem százalékban adjuk meg a mért Lewis-sav erősségét a legerősebbhez képest. A módszert kiterjesztve lehetőség van arra, hogy a Lewis-sav soft/hard jellegét vizsgáljuk, ha a koordináló ágens kemény Lewis-bázis (Et<sub>3</sub>PO) helyett lágy (Et<sub>3</sub>PS), vagy még pontosabb képet kaphatunk a sztérikus hatásokról, ha nagyobb térkitöltésű Lewis-bázist használunk (pl. Ph<sub>3</sub>PO).<sup>18</sup>

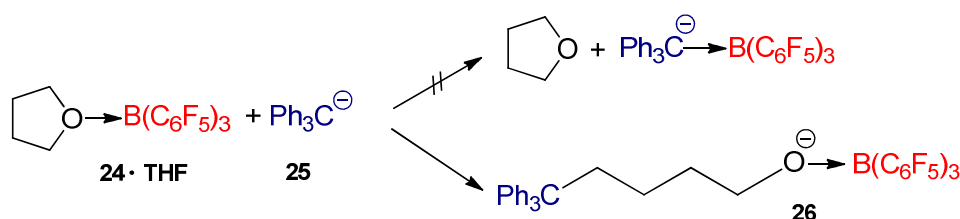
A *Childs* által javasolt skála <sup>1</sup>H-NMR méréseken alapszik, amelyekben a transz-krotonaldehid (transz-2-butenal, **23**) H<sup>3</sup> protonjának (9. ábra) eltolódása megváltozik, amikor a Lewis-sav koordinál a karbonil-oxigénatomhoz.<sup>19</sup>



9. ábra. A krotonaldehid (**18**) szerkezete és reakciója Lewis-savakkal

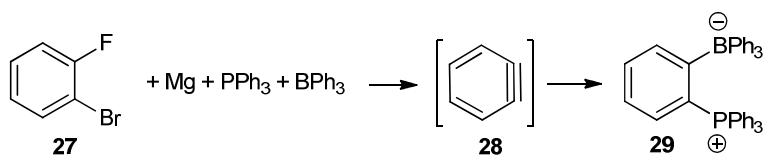
## 2.2. Egyedi reaktivitású sav-bázis párok

Egy nagy sztérikus zsúfoltságú Lewis-sav és bázis egyidejű jelenlétekor, a reaktív központi atomok körüli nagy térkitöltésű ligandumok taszítása akadályozhatja a stabil datív kötés kialakítását, és különleges reaktiváshoz vezethet. 1950-ben számoltak be arról, hogy a THF és trisz-(pentafluorfenil)borán (**24**) adduktjához erős Lewis-bázist adva (tritol-anion, **25**) ahelyett, hogy ligandumcsere játszódott volna le, felnyílt a THF gyűrűje, és új C-C kötés keletkezett (**26**, 10. ábra).<sup>20</sup>



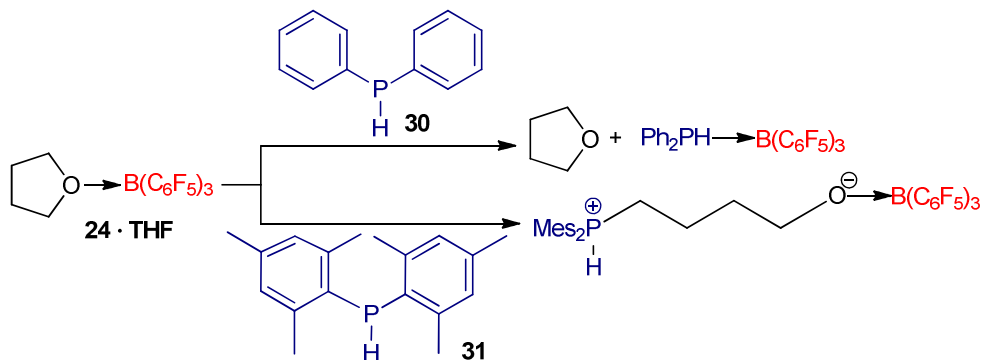
10. ábra. A THF gyűrűjének felnyílása

1959-ben Wittig és munkatársai leírtak egy olyan reakciót (11. ábra), amelyben 1-brom-2-fluorbenzolból (**27**) Lewis-bázis (trifenil-foszfin) és Lewis-sav (trifenil-borán) jelenlétében állítottak elő *in situ* 1,2-didehidrobenzolt (**28**). A reakció során a **29** vegyület keletkezett.<sup>21</sup>



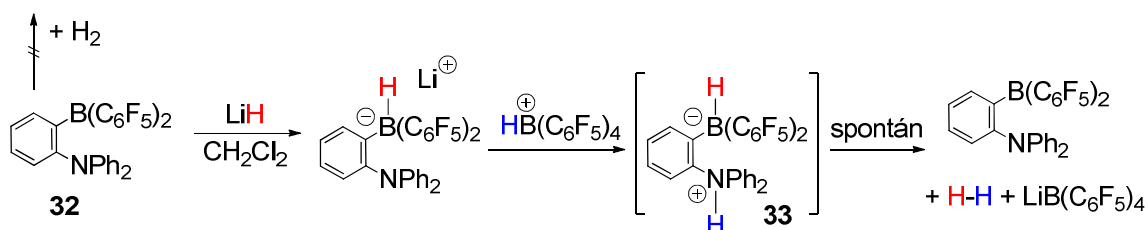
11. ábra. Wittig által leírt reakció

Stephan és munkatársai megfigyelték, hogy ha trisz-(pentafluorfenil)borán-THF (**24 · THF**) komplexéhez eltérő méretű bázisokat adnak, akkor a bázisok sztérikus igényétől függően különböző reakciók játszódnak le (12. ábra). Egy kisméretű, sztérikusan könnyen hozzáférhető bázis ( $\text{Ph}_2\text{PH}$ , **30**) esetén a várt ligandumcsere történik, míg egy nagyméretű, zsúfolt bázis ( $\text{Mes}_2\text{PH}$ , **31**) esetén felnyílik a THF gyűrűje.<sup>22</sup>



12. ábra. A **24 · THF** komplex reaktivitása függ a hozzáadott bázis méretétől

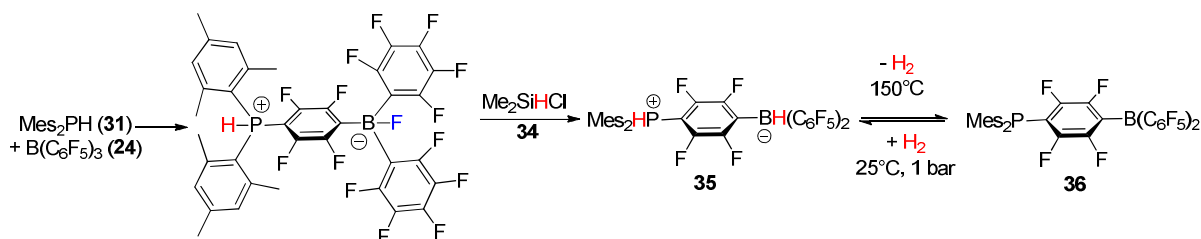
Piers és munkatársai fogalmazták meg legelőször azt az elképzelést, miszerint azok a Lewis-savak és bázisok, amelyek sztérikus okokból nem képeznek stabil datív kötést, képesek lehetnek erős kovalens kötéssel rendelkező kismolekulák aktiválására. A kutatók által előállított amino-borán (**32**) a hidrogéngázt nem hasította, viszont amikor megkísérelték előállítani a protonált nitrogént és borohidridet intramolekulárisan tartalmazó rendszert (**33**), akkor az spontán reakcióban, hidrogéngáz leadásával visszaalakult a kiindulási boránná (**32**, 13. ábra).



13. ábra. Piers által előállított borán

### 2.3. A hidrogénmolekula katalitikus aktiválása

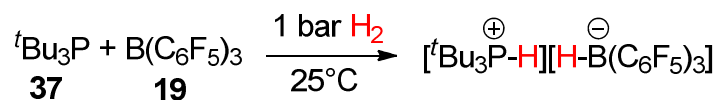
Stephan és munkatársai - folytatva korábbi vizsgálataikat (12. ábra) zsúfolt foszfin-bázisok és trisz-(pentafluorfenil)borán (**24**) reakcióival kapcsolatban -, előállítottak  $\text{Mes}_2\text{PH}$  (**31**),  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (**24**) és klórdimetilszilán (**34**) segítségével egy ikerionos foszfónium borohidridet (**35**) hidridion/fluorid-ion cserével (14. ábra).<sup>23</sup>



14. ábra. Stephan által előállított ikerionos borohidrid (**35**).

A vegyület szobahőmérsékleten, levegőn stabil volt, viszont 150°C-ra melegítve  $\text{H}_2$  molekula leadása közben  $\text{Mes}_2\text{P-C}_6\text{F}_4\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  vegyületté (**36**) alakult. A reakció ugyanakkor reverzibilisnek bizonyult, mert már 1 atm  $\text{H}_2$  nyomáson, szobahőmérsékleten újra elő tudták állítani belőle a kiindulási ikerionos borohidridet (**35**). Ez a megfigyelés paradigmaváltást hozott a hidrogén-aktiválás területén, mivel 2006-ig a hidrogénmolekula aktiválását jellemzően átmenetifémek felhasználásával végezték, és csak elvétve találhatunk példát a p-mezőbeli katalizátorokra.<sup>24</sup>

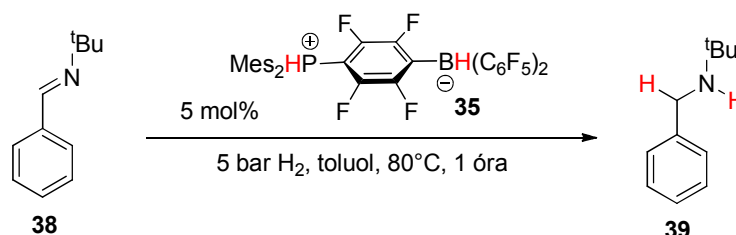
Stephan és munkatársai kiterjesztették megfigyelésüket más, intermolekuláris foszfin és borán vegyületepárookra is (15. ábra).



15. ábra. Hidrogénmolekula aktiválása intermolekuláris foszfin-borán párral.

A tri-*tert*-butil-foszfin (**37**) Lewis-bázisból és a  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (**24**) Lewis-savból álló pár enyhe körülmények között is képes volt a hidrogénmolekulát heterolitikusan, reverzibilis módon hasítani.<sup>25</sup> Az NMR spektroszkópiai mérések alapján ekkor sem képződött stabil datív kötés. Ennek oka, hogy a sav és a bázis ligandumai közt fellépő van der Waals taszítás megakadályozta, hogy közel kerüljenek egymáshoz térben, és az aktív centrumok kioltásák egymást. Stephan frusztrált Lewis-sav-Lewis-bázis pároknak (frustrated Lewis pairs, FLP) nevezte el ezeket a vegyületeket.

A hidrogénmolekula aktiválást kihasználva Stephan és munkatársai írták le az első fémmentes katalitikus hidrogénezést FLP katalizátorokkal (**35**), ahol imineket, például *tert*-butil-benzaldimint (**38**) aminná (**39**) redukáltak (16. ábra).<sup>26</sup> A módszer korlátja, hogy a kisméretű aminok irreverzibilisen koordináltak a Lewis-savhoz ezért csak zsúfolt iminek redukcióját tudták végrehajtani.



16. ábra. *tert*-Butil-benzaldimin (**38**) FLP katalizált redukciója *tert*-butil-benzilaminá (**39**).

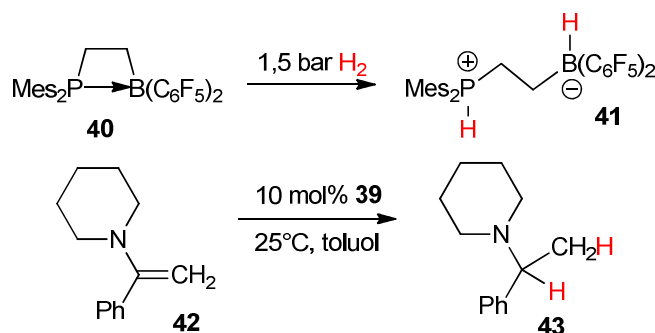
## 2.4. Katalizátor-fejlesztések

Az első sikeres fémmentes redukciót követően a terület nagyon gyors fejlődésnek indult. A katalizátorfejlesztéseknek köszönhetően a hidrogén mellett számos más kismolekula aktiválására képes FLP rendszert előállítottak. Ilyen például a kén-dioxid,<sup>27</sup> a nitrogén-oxidok,<sup>28</sup> szén-monoxid és szén-dioxid,<sup>29</sup> az alkének<sup>30</sup> és alkinek,<sup>31</sup> azonban a leggyakoribb felhasználási terület a hidrogénezés maradt.

Az első generációs FLP-k funkciós csoport toleranciája alacsony volt, a reakcióelegyben lévő kismolekulák - víz -, illetve a szubsztrátok Lewis bázikus funkciós csoportjai ( $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{OH}$ ) irreverzibilis datív kötést alakíthattak ki a katalizátorral. Emiatt a sikeres

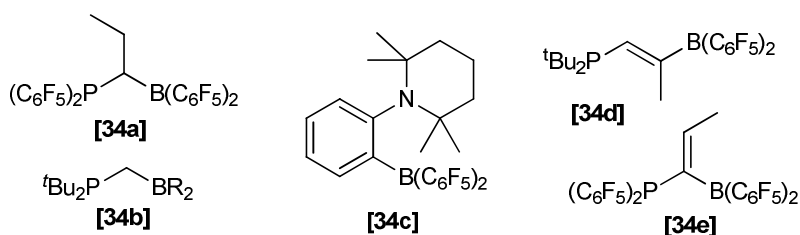
reakcióhoz a szubsztrátok és a körülmények gondos megválasztására volt szükség, és kezdetben leginkább zsúfolt iminek redukciójára nyílt lehetőség (16. ábra).

Az katalizátorfejlesztések első célja volt a jobb szelektivitás és funkciós csoport tolerancia elérése, az FLP rendszerek korlátainak megismerése és reaktivitásuk kiterjesztése más vegyületekre. A kutatások kezdetén feltételezték, hogy ha egy linkerrel – pl. metilén, etilén – összekötik a savas és bázikus centrumokat, akkor az előre elrendezett szerkezet növelheti a hidrogénmolekula aktiválásának sebességét. Az első intramolekuláris FLP rendszert (**40**) Erker és munkatársai írták le, amely szobahőmérsékleten, 1,5 bar H<sub>2</sub> nyomáson hasítani tudta a hidrogénmolekulát (17. ábra).<sup>32</sup> Az előállított vegyülettel iminek (pl. *terc*-butil-benzaldimin, **38**) és énaminok (**42**) redukcióját hajtották végre 2,5 bar nyomáson, és 10 mol% katalizátortöltettel.<sup>33</sup>



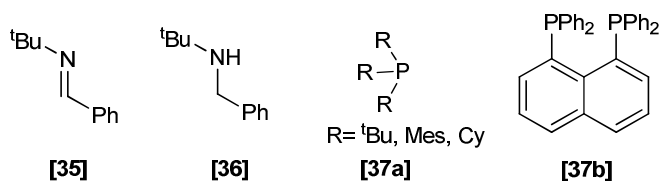
17. ábra. Az első intramolekuláris FLP (**40**), és az énamin (**42**) redukciója

A 18. ábrán láthatóak további, változatos szerkezetű intramolekuláris FLP rendszerek.<sup>34</sup>



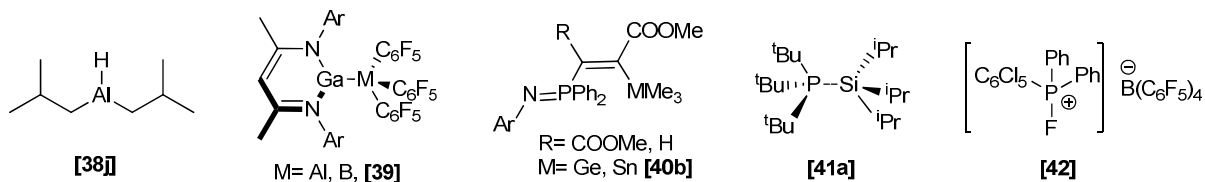
18. ábra. Néhány példa intramolekuláris FLP-re, a kapcsos zárójelben a megfelelő hivatkozások találhatóak

Az intermolekuláris FLP katalizátorokban használt Lewis-bázisok általában iminek,<sup>35</sup> aminok,<sup>36</sup> és különböző foszfinok<sup>37</sup> (19. ábra), illetve oxigénbázisok (ld. később, 2.9. fejezet).



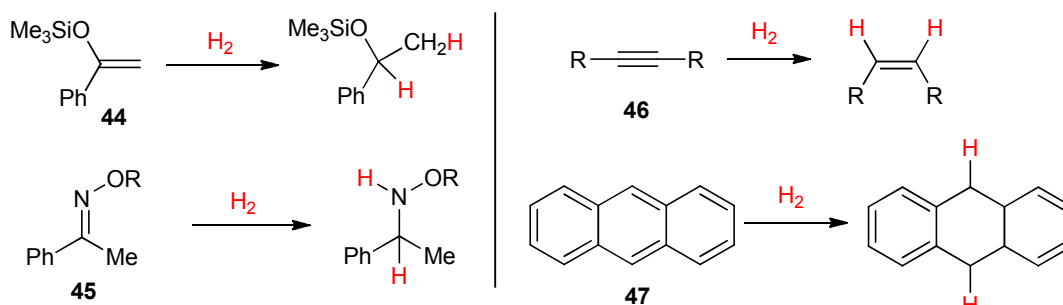
19. ábra. Példák Lewis-bázisokra, kapcsos zárójelben a megfelelő hivatkozások találhatóak

A Lewis-savak általában bór alapúak, a leggyakrabban használt vegyület a trisz-(pentafluorfenil)borán (**24**), amely könnyen és olcsón, nagy mennyiségben beszerezhető. A fejlesztések során a bórvegyületek mellett más katalizátorokkal is kísérleteztek, például alumíniummal,<sup>38</sup> galliummal,<sup>39</sup> germániummal,<sup>40</sup> szilíciummal,<sup>41</sup> és elektronszegény foszforvegyületekkel,<sup>42</sup> amelyekre egy-egy példa látható a 20. ábrán.



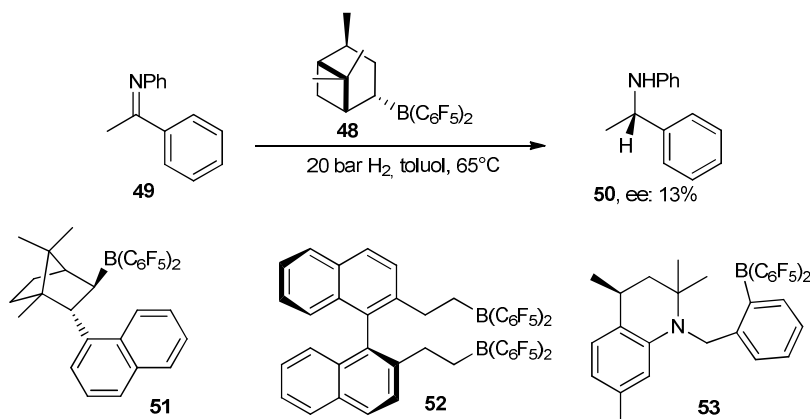
**20. ábra:** Példák különböző magvú FLP katalizátorokra, a kapcsos zárójelben a megfelelő hivatkozások

A katalizátor-fejlesztések során számos új katalizátortípust írtak le, és kiterjesztették az FLP-k felhasználhatóságát az imineken és énaminokon kívül más vegyületekre is (21. ábra), például szilil-enol-éterekre (**44**),<sup>43</sup> oximokra (**45**),<sup>44</sup> hármas kötésű (**46**)<sup>45</sup> és poliaromás vegyületekre (**47**).<sup>46</sup>



**21. ábra.** Különböző vegyületek redukciója FLP katalizátorok felhasználásával

Kísérletek folynak szilárd fázisú FLP-k fejlesztésére is,<sup>47</sup> valamint fejlesztenek aszimmetrikus FLP katalizátorokat sztereoselektív redukciókhoz (22. ábra).



**22. ábra.** Királis FLP katalizátorok, és egy példa aszimmetrikus redukcióra.

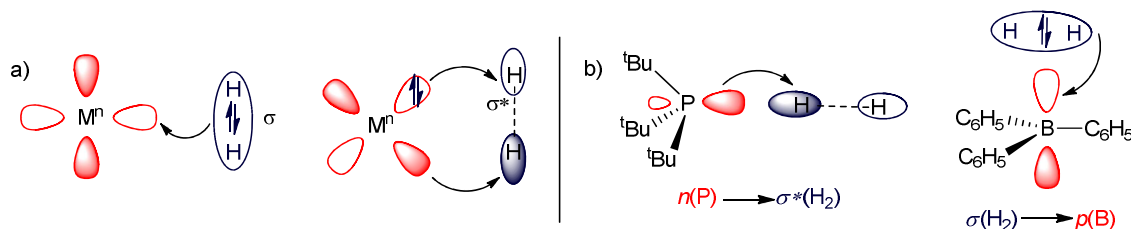


Az első olyan FLP katalizátort (**48**), amely képes volt aszimmetrikus redukcióna, Klankenmeyer és munkatársai írták le, és iminek (**49**) redukciónját hajtották végre a megfelelő aminná (**50**), 13% enantiomer felesleggel.<sup>48</sup> Később egy módosított királis (1*R*)-(+)-kámforborán származékkal (**51**) növelték a sztereoselektívítást 83% enantiomerfeleslegig.<sup>49</sup> A Du és csoportja által tervezett katalizátorral (**52**) iminek, szilil-enol-éterek, és 2,3-diszubsztituált kinoxalinek enantioszelektív redukciónját valósították meg.<sup>50,51,52</sup> Emellett Repo és munkatársai az általuk fejlesztett királis aminoborán katalizátorral (**53**) énaminok és kevésbé zsúfolt iminek sztereoselektív redukciónját hajtották végre.<sup>53</sup>

Az elmúlt években sikerült javítani a szelektivitáson, a funkciós csoport tolerancián, és számos vegyület redukciónja lehetővé vált a megfelelő FLP katalizátorok segítségével. Azonban a széleskörű felhasználást továbbra is korlátozza az, hogy az FLP katalizátorok érzékenyek a víz jelenlétére, mivel a víz irreverzibilis inhibitorként viselkedik. Emiatt a katalizátorokkal inert körülmények között kell dolgozni, kezelésük speciális berendezést igényel (Schlenk-rendszerek, glovebox). Továbbá nem használhatóak olyan reakciókban, amikben az oldószer illetve a reagensek nyomnyi mennyiségben vizet tartalmaznak, és különösen nem olyan reakciókban, ahol a reakció során víz keletkezik. A víz mellett más kismolekulák, például alkoholok, kisméretű aminok is viselkedhetnek katalizátorméregként irreverzibilis kötődéssel, illetve hatásukra elbomolhat a katalizátor.

## 2.5. Az FLP katalízis mechanizmusa

Az FLP-k bizonyos átmenetifémekhez hasonlóan képesek a kismolekulák aktiválására. Ez a hasonlóság abból fakadhat, hogy az FLP-k - a fémekkel analóg módon - egyszerre biztosítják az elektronpár-donor és -akceptor jelleget, vagyis Lewis-sav és -bázis pályái szimultán hatnak a H<sub>2</sub> molekulára. (23. ábra).

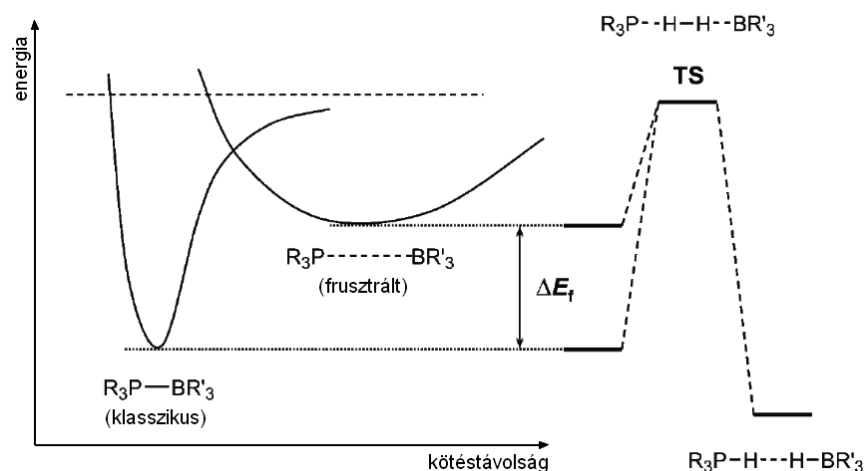


23. ábra Hasonló pálya-kölcsönhatások a H<sub>2</sub> aktiválása során, ahol az aktiváló anyag a) átmenetifém, b) FLP<sup>54</sup>

Az FLP-k esetén a H-H kötés aktiválásához a megfelelő Lewis-sav és Lewis-bázis kölcsönös interakciónja van szükség. Ez intramolekuláris FLP-k esetében bimolekuláris reakciónként értelmezhető. Azonban egy intermolekuláris rendszer esetén a reakciónhoz a hidrogén, a sav és

a bázis egyidejű találkozására van szükség, megfelelő elrendezésben. Mivel a hármas ütközés valószínűsége alacsony, ugyanakkor az FLP reakciók mégis gyorsan lejátszódnak, ezért a mechanizmus kapcsán azt feltételezték, hogy egy „előkomplex” keletkezik, vagyis a rendszer két eleme között kölcsönhatásnak kell kialakulnia, mielőtt a harmadik reakciópartner is bekapcsolódik. Legelőször azt feltételezték, hogy ez a gyenge „elő-kölcsönhatás” a sav és a hidrogén ( $LS \leftarrow H_2$ ), vagy a bázis és a hidrogén ( $LB \rightarrow H_2$ ) között jön létre. Ezen előkomplexek jelenlétét azonban sem kísérleti, sem elméleti módszerekkel nem sikerült alátámasztani.<sup>55</sup>

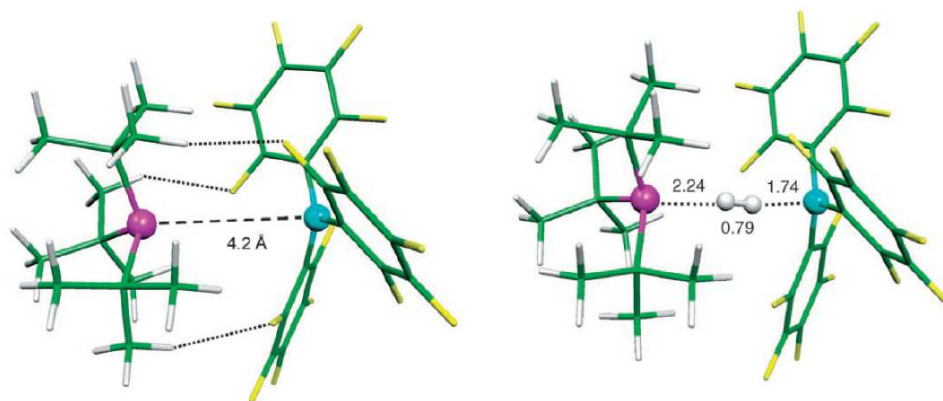
A további elméleti kémiai számítások egy harmadik mechanizmust javasoltak, amelyben a rendszer bifunkcionális módon működik. Ekkor a Lewis-sav és a bázis alakít ki előkomplexet, ún. „frusztrált komplexet”, amit a hozzájuk kapcsolódó ligandumok közti gyenge vonzás tart össze.<sup>56</sup> A mechanizmus megértése mellett értelmezni kellett a klasszikus és a frusztrált pár közötti különbséget. Emiatt Pápai és munkatársai összehasonlítottak két olyan hipotetikus sav-bázis párt, amelyek saverőssége és bázicitása hasonló, de az egyik pár sztérikusan zsúfolt (24. ábra).



**24. ábra.** Két hipotetikus sav-bázis pár potenciáldiagramja, amelyek saverőssége és bázicitása hasonló, de az egyik pár sztérikusan zsúfolt (TS: átmeneti állapot,  $\Delta E_f$ : frusztrációs energia).<sup>56</sup>

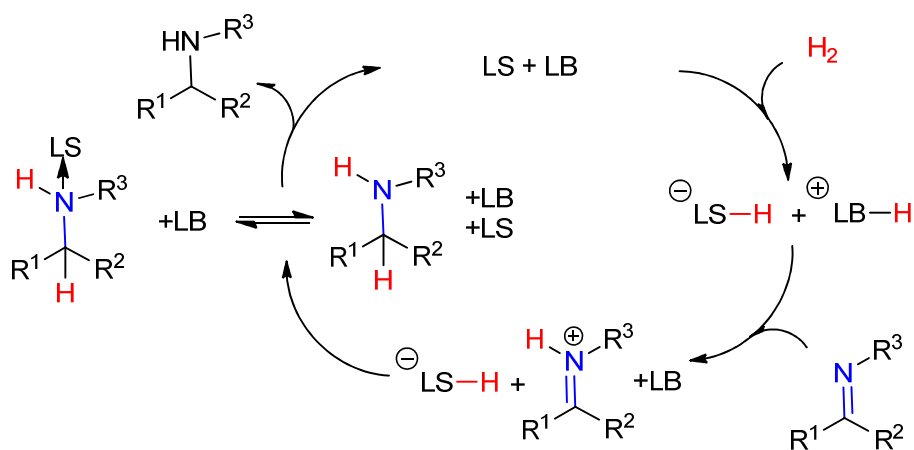
A potenciáldiagramon jól látható, hogy azon pár esetében, ahol nem lép fel sztérikus zsúfoltság, a datív komplex nagy energianyereséggel keletkezik, vagyis nagy energia szükséges, hogy ezt a kötést fel lehessen szakítani, és a hidrogénmolekula aktiválásához szükséges sav-bázis párt elő lehessen állítani. A frusztrált Lewis-pár esetén nem alakul ki datív komplex, hanem egy laza szerkezetű előkomplex keletkezik, amely magasabb energiájú állapotban van, és a Lewis-sav és -bázis közti távolság széles tartományban változhat. A klasszikus és a frusztrált komplex energiája közti különbség ( $\Delta E_f$ : frusztrációs energia) miatt utóbbi energiaszintje közelebb van a hidrogénhasítás átmeneti állapotának (TS: transition state) energia-

szintjéhez, így jelentősen csökken az átmeneti állapot eléréséhez szükséges energiaigény, vagyis a folyamat kinetikailag kedvezőbbé válik. Emellett az előkomplex szerkezete hasonlít az átmeneti állapothoz, így egy előre elrendezett szerkezet alakul ki a hidrogén hasításához (25. ábra). Ez a modell értelmezi az FLP vegyületek fokozott reaktivitását, így jelenleg ez a sav-bázis előkomplex alapú reakciómechanizmus az általánosan elfogadott.



**25. ábra.** A  $t\text{Bu}_3\text{P-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  pár frusztrált komplexének térszerkezete (balra), amely egy előre elrendezett szerkezetet biztosít a hidrogén aktiválásához (jobbra).<sup>56</sup>

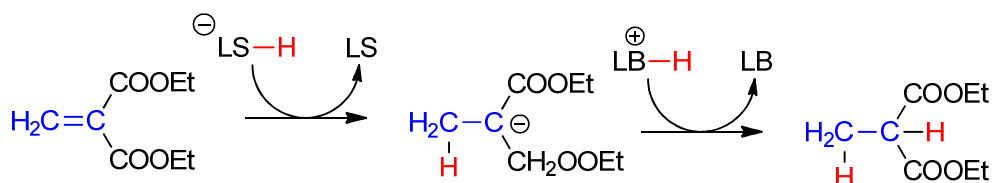
A  $\text{H}_2$  aktiválást követő lépés a katalitikus hidrogénezések során a keletkező  $[\text{LB-H}]^+$  és  $[\text{LS-H}]^-$  szubsztráttal való reakciója (26. ábra).



**26. ábra.** A katalitikus ciklus lépései

Ez a lépés majdnem minden esetben a szubsztrát protonálódásával kezdődik, ugyanis a leggyakrabban használt FLP katalizátorok, a fluorozott aril gyűrűket tartalmazó triaril-boránok erősen elektronhiányosak, így a hidrogén-aktiválás után belőlük keletkező  $[\text{Ar}_3\text{BH}]^-$  anionok nem hatékony hidrid-donorok. Csak a protonálást követően lesz a szubsztrát annyira elektrofil, hogy megtörténhessen a hidridion átadása, vagyis ezek a folyamatok nem párhuzamosan, hanem egymás után zajlanak le.

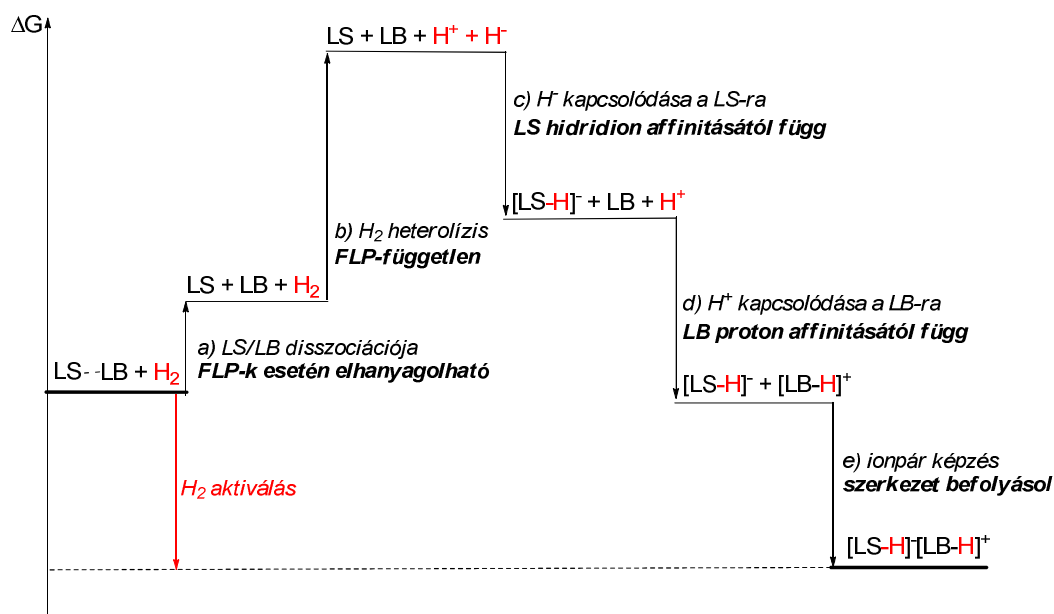
Egyes szubsztrátok esetén mégis előfordulhat, hogy a hidrid-transzfer megelőzi a protonálódást, ha olyan csoportokat tartalmaznak, amelyek stabilizálni tudják az átmenetileg megjelenő negatív töltést (27. ábra).



27. ábra. Elektrofil szubsztrát redukciója

## 2.6. Sav- és báziserősség

Pápai és munkatársai analizálták a hidrogén-hasítás termodinamikáját, és öt különböző tényezőre választották szét (28. ábra).<sup>57</sup> A folyamat első lépése a Lewis-sav-bázis addukt szétválása nem koordináló Lewis párrá (28/a. ábra). Az FLP-k esetén ennek a lépésnek az energiájátja alacsony, hiszen szerint nem képződik erős datív komplex, csak laza előkomplex.



28. ábra. A hidrogén-aktiválás termodinamikai ciklusa, az egyes lépések szabadenergiájának változása. A ciklus öt fontos lépésre tagolódik: a) LS-LB szétválása, b) H<sub>2</sub> hasítása protonná és hidridionná, c) H<sup>+</sup> felkapcsolódása a LS-ra, d) H<sup>+</sup> felkapcsolódása a LB-ra, e) [LB-H]<sup>+</sup> és [LS-H]<sup>-</sup> adduktok kölcsönhatása.<sup>57</sup>

A következő tényező a H<sub>2</sub> heterolitikus hasítása H<sup>+</sup>-ra és H<sup>-</sup>-ra (28/b ábra). Ennek a tagnak az energiája nem függ a használt FLP-től, csak a körülményektől, például az oldószertől, mert polárisabb oldószerben az ionizáció kedvezőbb. A következő lépés a proton és a hidridion kapcsolódása a Lewis-bázisra és -savra (28/c-d ábra). Ennek a tagnak az energiája nagyban függ a használt FLP katalizátortól. Az utolsó lépésben megjelenhet stabilizáló kölcsönhatás a

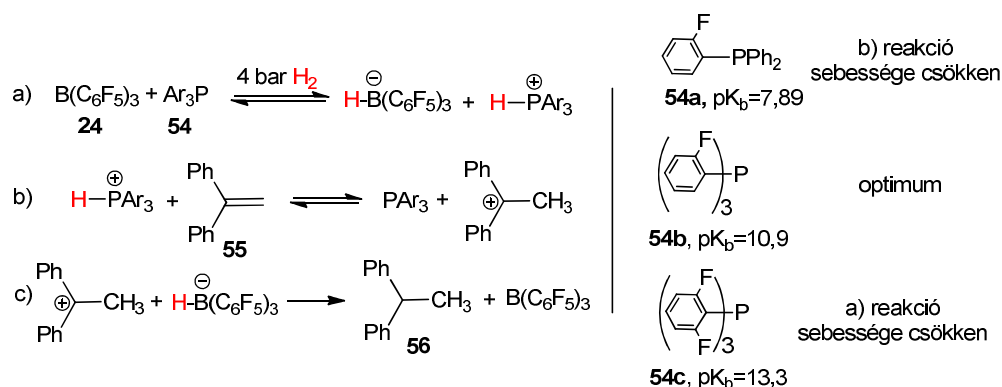
létrejövő [LS-H]<sup>-</sup> és [LB-H]<sup>+</sup> részecskék közt, például H-hídkötés vagy elektrosztatikus kölcsönhatás (28/e. ábra). Az elméleti számítások alapján, bár ennek a tagnak az energiája nem elhanyagolható, csak kis mértékben változik a vizsgált FLP-k esetén. A szerzők számításai alapján két tag energiája változik jelentősen az FLP-k variálásával, a proton kapcsolódása a Lewis-bázishoz és a hidridioné a Lewis-savhoz (28/c-d ábra). A vizsgált FLP-k hatékonysága a hidrogénmolekula aktiválása során e két tényező nagyságától függött, vagyis a sav hidridion affinitásától, a bázis proton affinitásától, illetve kombinált erősségüktől.

Az FLP katalizátorok nagy előnye, hogy a savas és bázikus csoportok térbeli elkülönülése miatt szerkezetüket és elektronikus tulajdonságaikat egymástól függetlenül változtathatjuk. A Lewis-bázisok proton affinitásával kapcsolatban nagy segítséget nyújtanak a táblázatokban elérhető, többféle oldószerben megadott  $pK_b$  értékek. A Lewis-savak esetében nincs egységes skálarendszer, a saverősség mérésére a hidridion affinitás mellett más módszereket is alkalmaznak, mint például a Gutmann-Beckett skálát és az elektron affinitást. Mint azt korábban láthattuk, ezek a módszerek különböző érzékenységet mutatnak a saverősség egyes paramétereire, mint például a sztérikus zsúfoltság. Ezek a skálák különböző szerkezetű bázisokat használnak a saverősség mérésére, ezért nehezen hasonlíthatók össze, összességében viszont nagy segítséget nyújtanak az FLP hidrogénező katalizátorok fejlesztésében.

Amennyiben összehasonlítjuk a leendő FLP katalizátorok  $pK_b$  és hidridicitás értékeit az irodalomban közölt rendszerekkel, lehetőség nyílik megbecsülni reaktivitásukat a hidrogénmolekula felé. Ha a kombinált  $pK_b$  és hidridicitás értékek alacsonyok, akkor a hidrogénmolekula hasítása kedvezőtlené válik. Emellett az sem előnyös, ha a kombinált értékek nagyon magasak, vagyis erős a Lewis-sav és a -bázis. Ekkor megtörténik ugyan a hidrogénhasítás, azonban a keletkező [LS-H]/[LB-H]<sup>+</sup> ionok túl stabilak, emiatt katalizátorként nem lesznek reaktívak a továbbiakban. Összességében a sav- és a báziserősségnek katalizátoronként olyan tartományba kell esnie, hogy megtörténjen a hidrogénmolekula hasítása, és a keletkező ionok le tudják adni a szubsztrátnak a protont és a hidridiont.

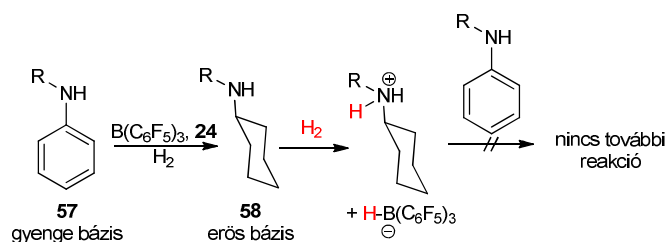
A fenti elvet jól illusztrálják Paradies és munkatársainak kísérletei, ahol azt vizsgálták, hogy sztérikusan hasonló szerkezetű, de elektronikusan különböző foszfin bázisok (**54a-c**) hogyan befolyásolják az 1,1-difeniletén (**55**) redukcióját (29. ábra). Azt tapasztalták, hogy a közepes báziserősségű foszfin (**54b**) használatakor mért reakciósebességhez képest nagyon lecsökkent a sebesség akkor is, ha gyengébb foszfint (**54c**) alkalmaztak, és akkor is, ha erősebbet (**54a**). Az előbbi esetben a sebesség-meghatározó lépés a H<sub>2</sub> aktiválása volt, ami gyenge bázis esetében kedvezőtlen (29/a ábra), az utóbbi esetben pedig a szubsztrát protonálódása, ami erős bázis esetén kedvezőtlen (29/b ábra).<sup>58</sup> A kísérletek alapján a Lewis-bázis erősségének optimu-

ma nagyban függött a szubsztrát bázicitásától, ami felhívja a figyelmet arra, hogy a Lewis-bázis erősségét a szubsztráthoz kell igazítani.



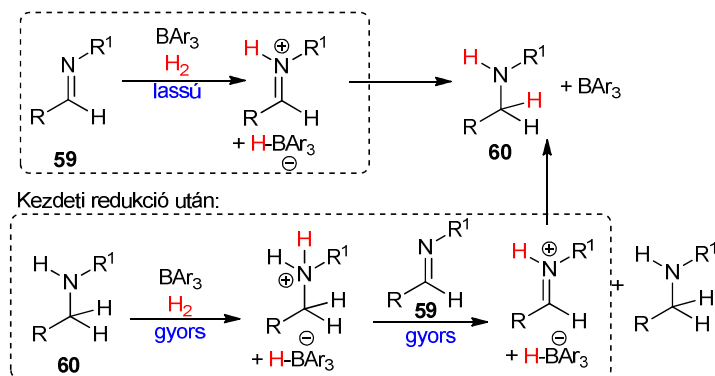
**29. ábra.** Báziserősség hatása az FLP katalízisre. Reakciólépések: a)  $H_2$  hasítása, b) szubsztrát protonálódása, c) hidridion átadás. Gyengébb bázis (**54c**) esetén az a) reakció lassul, erősebb bázis (**54a**) esetén a b).

A termék bázicitása szintén befolyásoló tényező lehet. Stephan és munkatársai  $B(C_6F_5)_3$  (**24**) katalizátorokkal anilinszármazékokat (**57**) redukáltak ciklohexilaminokká (**58**), és azt tapasztalták, hogy a termék mennyiségének növekedésével csökken a katalizátor aktivitása, mert az erősebb, termékként képződő bázisok (**58**) jelenléte akadályozta a gyengébb anilinek (**57**) protonálódását a folyamat során (30. ábra).<sup>59</sup>



**30. ábra.** A termék (**58**) nagy bázicitása csökkenti a katalizátor aktivitását anilinek (**57**) hidrogénezése esetén

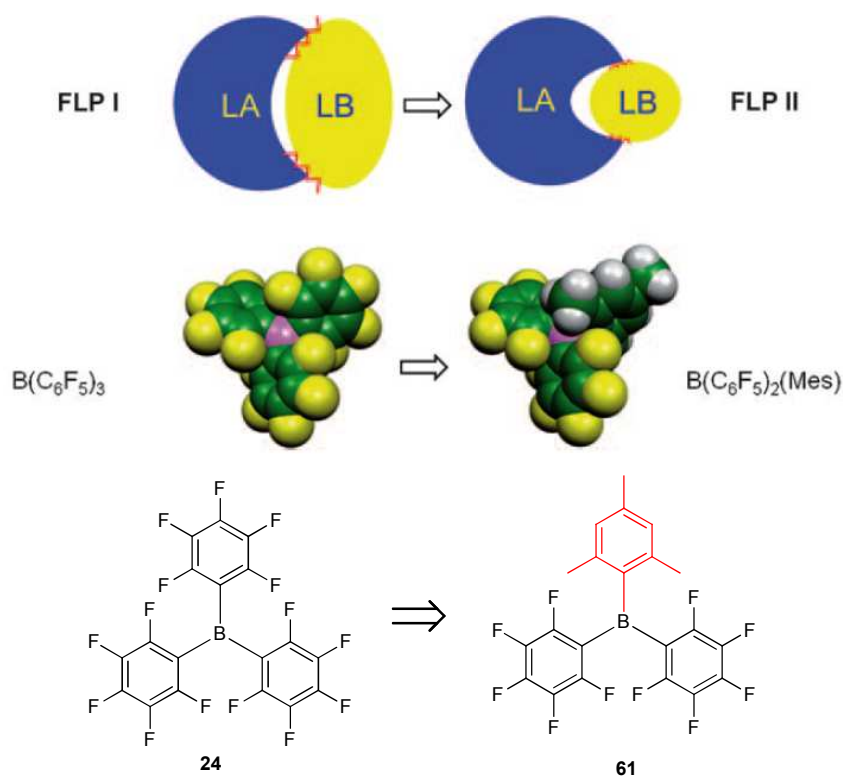
Ezzel szemben Paradies leírt egy autokatalitikus folyamatot iminek (**59**) hidrogénezése esetén, ahol a termékként keletkező aminok (**60**) erős bázicitása kedvezőbbé teszi a hidrogénmolekula hasítását (31. ábra).<sup>60</sup>



**31. ábra.** A termék (**60**) nagy bázicitása iminek (**59**) hidrogénezése esetén autokatalízishez vezethet

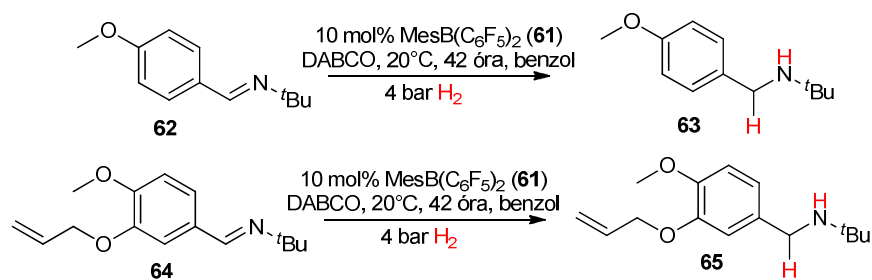
## 2.7. A sztérikus zsúfoltság hatása

A savas és bázikus centrumok körüli sztérikus zsúfoltság nagy különbségeket eredményez az egyes FLP rendszerek reaktivitása közt, ami nagymértékben befolyásolhatja a funkció csoport toleranciát, és a reakcióba vihető szubsztrátok körét. A csoportunkban megfogalmazott méretkizárás-elve alapján (32. ábra),<sup>61</sup> ha a Lewis-sav körül elég nagy a sztérikus zsúfoltság ahhoz, hogy csak a legkisebb molekula, a hidrogén férjen a közelébe, akkor azzal számos mellékreakció kiküszöbölhető, de megmarad a Lewis-sav H<sub>2</sub> aktiváló képessége. Ennek eléréséhez a trisz-(pentafluorfenil)borán (**24**) egyik -C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> gyűrűjét mezitil csoportra cserélték (32. ábra), így csökkentve a bór centrum hozzáférhetőségét.



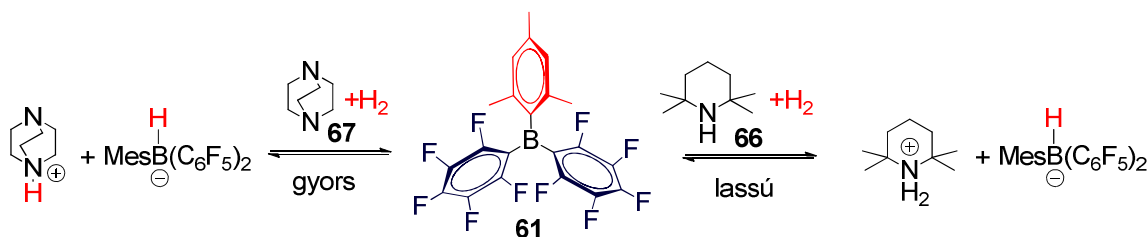
**32. ábra.** A méretkizárás elve: ha növeljük a sztérikus zsúfoltságot a Lewis-sav körül, akkor csak a legkisebb méretű molekula, a hidrogén fér az aktív centrumhoz, ezzel csökkenthető a mellékreakciók száma.

Az előállított MesB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (**61**) aktív maradt metoxi csoport jelenlétében, és nem addicionált kettős kötésre, emiatt lehetővé vált ilyen csoportokat tartalmazó iminek (**62**, **64**) redukciója is, amire korábban az FLP rendszerek olefinekkel mutatott reakciója miatt nem volt lehetőség (33. ábra).<sup>62</sup>



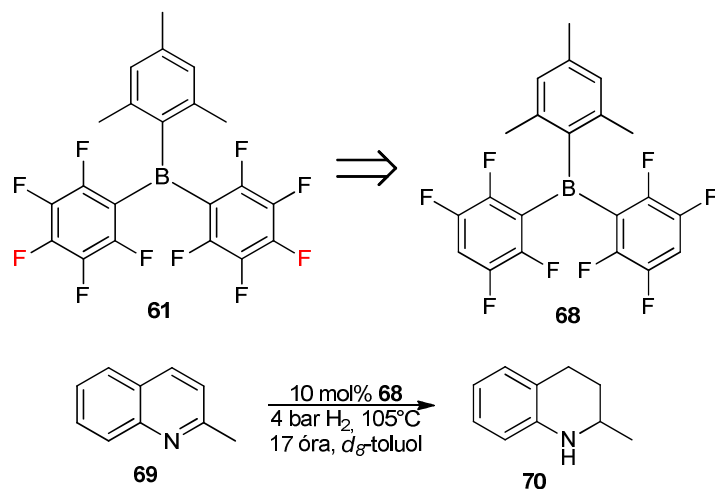
33. \u00e1bra. Iminek reduk\u00f3ja a **61** kataliz\u00e1ttal

Azt is megfigyelt\u00e9k, hogy a zs\u00f3foltabb sav esetén kevésb\u00e9 zs\u00f3folt Lewis-b\u00e1zis haszn\u00e1lat\u00e1val is k\u00e9pezhet\u00f3 az FLP rendszer, tehát nem kell felt\u00e9tlenül mind a k\u00e9t komponensnek zs\u00f3foltnak lennie. Az el\u00f3\u00e1llított MesB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (**61**) kataliz\u00e1tor esetén megfigyelt\u00e9k, hogy a hidrog\u00e9n aktiv\u00e1l\u00e1sa sokkal lassabb volt olyan esetekben, amikor szt\u00e9rikusan zs\u00f3folt Lewis-b\u00e1zist alkalmaztak, p\u00e9ld\u00e1ul 2,2,6,6-tetrametilpiperidint (**66**), mint amikor kisebb t\u00e9rig\u00e9ny\u00f9 b\u00e1zist (DABCO, **67**) haszn\u00e1ltak, holott a k\u00e9t b\u00e1zis p*K*<sub>b</sub> \u00e9rt\u00e9ke hasonl\u00f3 (~3 k\u00f3r\u00fali \u00e9rt\u00e9k, 34. \u00e1bra).



34. \u00e1bra. A hidrog\u00e9n has\u00edtl\u00e1sa k\u00fcl\u00f6nb\u00f3z\u00f3 szt\u00e9rikus zs\u00f3folts\u00e1g\u00fa b\u00e1zisokkal

Mivel a pentafluorfenil csoport *para*-helyzet\u00f9 fluoratomja egyes reakci\u00f3kban \u00e9rz\u00e9keny a nukleofil-szubsztit\u00faci\u00f3ra, ami a kataliz\u00e1tor boml\u00e1s\u00e1t okozhatja, ez\u00e9rt kutat\u00f3csoportunkban el\u00f3\u00e1llított\u00e1k a MesB(*p*-C<sub>6</sub>HF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**68**) kataliz\u00e1tort is, amelyben a -C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> csoportokat *p*-C<sub>6</sub>HF<sub>4</sub>-re cser\u00e9lt\u00e9k (35. \u00e1bra).



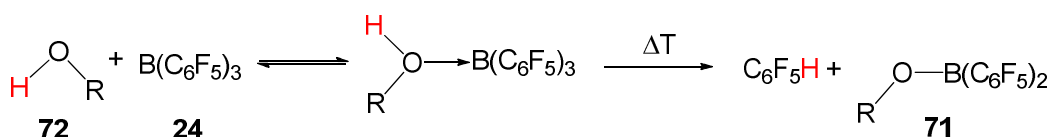
35. \u00e1bra. Kinolinvegy\u00fcletek redukci\u00f3ja **67**-es bor\u00e1nnal



A **68** katalizátor a **61**-hez képest jóval stabilabb volt magasabb hőmérsékleteken, és reaktivitását akkor is megőrizte, ha fél órán át a levegőn tárolták. Az új katalizátorral kiterjesztették az FLP-k alkalmazhatóságát kinolinvegyületek (**69**) redukciójára.<sup>61</sup>

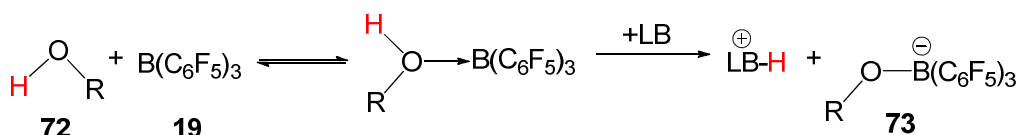
## 2.8. Karbonilvegyületek redukciója

Az FLP-k rendszerek széleskörű felhasználhatóságát korlátozza, hogy a víz mellett más kismolekulák, például alkoholok és kisméretű aminok is viselkedhetnek katalizátorméregként irreverzibilis kötődéssel, illetve hatásukra elbomolhat a katalizátor. A katalizátorok bomlásának mechanizmusa a vizsgált FLP rendszertől függ. Jelentős bomlási útvonal triaril-boránok esetén az alkoholízis (36. ábra). Például a  $B(C_6F_5)_3$  (**24**) esetén az alkoholok vagy a víz -OH csoportja koordinál a boránhoz, ennek következtében az -OH protonja erősen savas lesz, ami protodeborilációt okoz. Az így keletkező boronsav (**71**) már nem alkalmas a hidrogén molekula aktiválására.<sup>63</sup>



**36. ábra.** A triaril-boránok tipikus bomlási folyamata, az alkoholízis: boránhoz OH csoportot tartalmazó vegyület koordinál, majd protodeborilációval gyűrűvesztés történik.

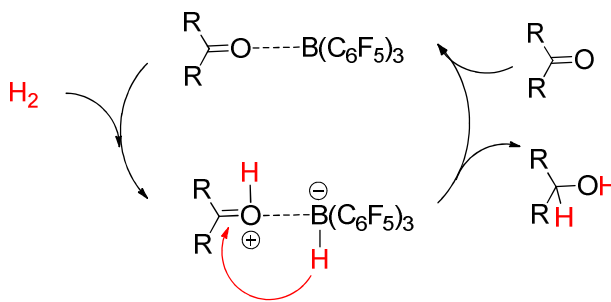
Az is okozhatja a katalizátor irreverzibilis gátlását, ha az eredetileg reverzibilisen kötődő R-OH (**72**) aktiválása után a jelenlévő erős bázis (LB) deprotonálja az adduktot (37. ábra).



**37. ábra.** A triaril-boránok tipikus bomlási folyamata, az R-OH aktiválása után a jelenlévő erős bázis (LB) deprotonálja az adduktot, holott az alkohol/víz kötődése eredetileg reverzibilis

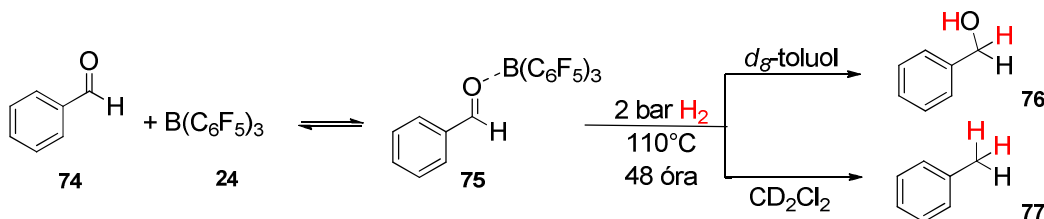
Mivel a keletkező alkohol irreverzibilisen kötődhet a katalizátorhoz, az aldehidek és ketonok hidrogénezése sokáig megoldatlan maradt, bár 2009-ben Nyhlén és Privalov<sup>64</sup> elméleti kémiai számításokkal igazolta, hogy lehetséges egyszerű aldehidek és ketonok katalitikus redukciója  $B(C_6F_5)_3$  (**24**) segítségével, és a reakció mechanizmusa analóg az iminek redukciójával (38. ábra).<sup>65</sup> Karbonilvegyületek redukciója esetén azt is figyelembe kell venni, hogy a szerves karbonilvegyületek nagyon gyenge bázisok ( $pK_b < 0$ , vízben), emiatt a Lewis-sav mel-

letti, hidrogént hasító bázisnak szintén gyengének kell lennie, különben nem történik meg a proton-transzfer (26. ábra).



38. ábra. A Nyhlén és Privalov által javasolt mechanizmus.

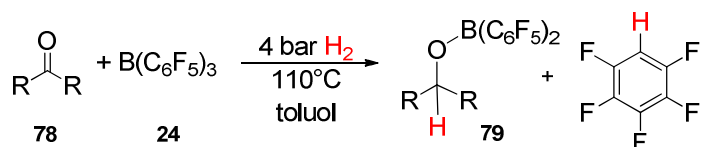
Repo és munkatársai<sup>65</sup> vizsgálták benzaldehidek (**74**) redukcióját (39. ábra). Kísérleteik során sztöchiometrikus mennyiségben alkalmaztak  $B(C_6F_5)_3$  Lewis-savat (**24**), amely datív kötést létesített az oxovegyülettel. A reakciókat két bar  $H_2$ -nyomáson és  $110^\circ C$ -on hajtották végre, ugyanis magasabb hőmérsékleten – ahogy Nyhlén és Privalov javasolta - a szabad Lewis-sav és a karbonil-LS komplex közt termikus hatásra egyensúly áll be.



39. ábra: Aldehydek redukciója sztöchiometrikus mennyiségű Lewis-savval

A szabad Lewis-sav (**24**) a karbonil bázissal (**74**) együtt képes a hidrogén heterolitikus hasítására. Fontos megfigyelni azt, hogy a korábban használt nitrogén és foszfor tartalmú bázisok helyett a gyengébb oxigénbázis segítségével történt a hasítás. Oldószertől és reagenstől függően nem csak alkohol (**76**) keletkezett, de néamily esetben alkánig (**77**) sikerült redukálni a karbonilvegyületet (**74**).

Más sztöchiometrikus eljárások is megjelentek, azonban minden esetben problémát okozott, hogy a Lewis-sav datív komplexet képez a termékkel. Stephan és munkatársai<sup>66</sup> alifás ketonokat (**78**) redukáltak  $110^\circ C$ -on, 4 bar  $H_2$  nyomáson úgy, hogy a  $B(C_6F_5)_3$  (**24**) és a szubsztrát (**78**) végezte a hidrogénhasítást (40. ábra). A borán a nagyon savas körülmények miatt protodeborilációt szenvedett, emiatt nem beszélhetünk katalitikus aktiválásról. A szerzők valószínűnek tartották, hogy egy erősebb, külön hozzáadott Lewis-bázis javíthatná a hidrogén hasítás kinetikáját, és sokkal stabilabb Brønsted-savas intermediereket képezne.

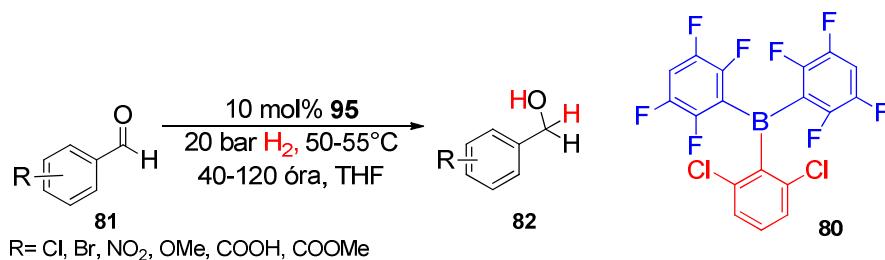


40. ábra: Aldehidek és ketonok redukciója sztöchiometrikus mennyiségű Lewis-savval

## 2.9. Karbonilvegyületek katalitikus redukciója

A karbonilvegyületek FLP katalizált redukciójával több csoport foglalkozott párhuzamosan. A katalitikus eljárásokkal kapcsolatban az első publikációk szinte egyszerre, 2014-ben jelentek meg. A korábbi gyakorlattól eltérően, ahol leggyakrabban erős nitrogén és foszfor alapú bázisokat alkalmaztak, a megoldást a gyenge oxigén tartalmú Lewis-bázis használata jelentette.

A kutatócsoportunkban előállított új frusztrált Lewis-pár katalizátorral (**80**) sikerült karbonilvegyületek (**81**) redukcióját megvalósítani, felismerve a gyenge bázis szerepét. A katalizátorfejlesztések során a választott bázishoz (THF) hangolták a Lewis-sav szerkezetét, aminek következtében széleskörű funkciós csoport toleranciát sikerült elérni (41. ábra).

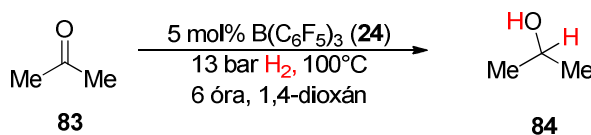


41. ábra. Karbonilvegyületek katalitikus redukciója

Az **80** · **THF** alkalmazott FLP rendszer például tolerálta a karbonsav funkció jelenlétét is. A Lewis-sav szerkezetének finomhangolásával pedig elérték, hogy az előállított (2,6-diklórfenil)-bis-(2,3,5,6-tetrafluorfenil)borán (**80**) a katalizátorra nézve 1,5 ekvivalens víz jelenlétében képes legyen a hidrogén aktiválására THF bázis segítségével. Így a reakciókat akár technikai oldószerben is végre lehetett hajtani, bár ehhez növelni kellett a nyomást a rendszerben (100 bar H<sub>2</sub>).<sup>67</sup> Ez volt az első eset, hogy a frusztrált Lewis-pár megőrizte katalitikus aktivitását nedvesség jelenlétében, így a szintetikus alkalmazás jelentősen leegyszerűsödött, vagyis el lehetett hagyni az inert technikák (glove-box, Schlenk-eszközök) használatát.

Ashley és munkatársai az erősen Lewis-savas B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>-hoz (**24**) dioxán oldószert választottak gyenge Lewis-bázisként, karbonilvegyületek redukciójához.<sup>68</sup> Ebben a katalitikus rendszerben a **24** gyenge datív kötést alakít ki a dioxánnal, emiatt magasabb hőmérsékleten

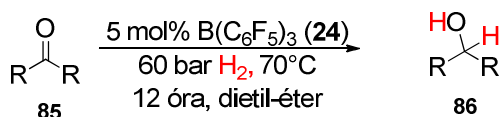
(100°C) a datív kötés egyensúlyivá válik, és a kialakuló **24 · dioxán** frusztrált rendszer végzi el a hidrogén hasítását. Ez a rendszer már alkalmas volt arra, hogy katalizálja aldehidek és ketonok, például aceton (**83**) redukcióját alkoholig (**84**), és tolerálta a termékként keletkező alkoholok (**84**) jelenlétét (42. ábra).



42. ábra. Karbonilvegyületek katalitikus redukciója

Az is kiderült a kísérleteik során, hogy ez a rendszer is tolerálja a víz jelenlétét, bár ekkor sokkal lassabb a reakció, mint vízmentes körülmények közt. Azért, hogy ezt a hatást ellensúlyozzák, növelniük kellett a rendszerben a hidrogén nyomását (13-ról 50 bar-ig), de még magasabb nyomáson is csak zsúfolt és elektronszívott szubsztrátok (például 2,6-diklórbenzaldehid) redukcióját tudták végrehajtani, egyszerűbb szubsztrátok esetén nem történt redukció.

Stephan és munkatársai<sup>69</sup> is éter-típusú oldószerben végezték a hidrogén aktiválását, magasabb nyomáson (60 bar H<sub>2</sub>) és 70°C-on. B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>-t (**24**) alkalmazták Lewis-savként, és dietil-éter oldószerben alifás és aromás ketonok (**85**) redukcióját hajtották végre (43. ábra). Ez a reakció nem tolerálta a víz jelenlétét.



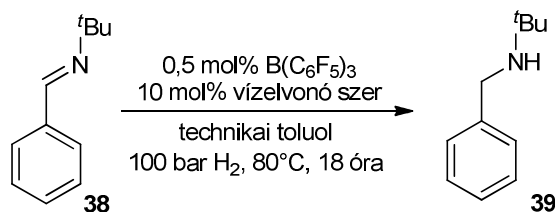
43. ábra: Karbonilvegyületek katalitikus redukciója

## 2.10. Iminek redukciója víz jelenlétében

Fentebb láthattuk, hogy gyengén bázikus szubsztrátok esetén megoldott a redukció, akár víz jelenlétében is. Ha viszont a szubsztrát vagy a termék erős bázis, pl. imin vagy amin, akkor a víz- és alkoholtolerancia problémája újra felmerül. Az eddigi szemlélet szerint<sup>70</sup> a vizet vagy alkoholokat tartalmazó FLP rendszerrel alapvetően összeegyeztethetetlen az erős (nitrogén vagy foszfor) bázis használata, mert az LS-OH<sub>2</sub>, LS-OHR addukt erősen savas, és a jelenlévő erős bázis deprotonálja (37. ábra). Például a H<sub>2</sub>O-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> esetében a pK<sub>a</sub>= 8,4 (acetonitrilben; összehasonlításként a HCl pK<sub>a</sub> értéke acetonitrilben 8,5).<sup>71</sup>

Stephan és munkatársai úgy próbálták kiküszöbölni a víz zavaró hatását, hogy különböző vízmegkötő vegyületet használtak iminek (pl.: *N*-benzilidén-*terc*-butylimin, **38**) redukciójá-

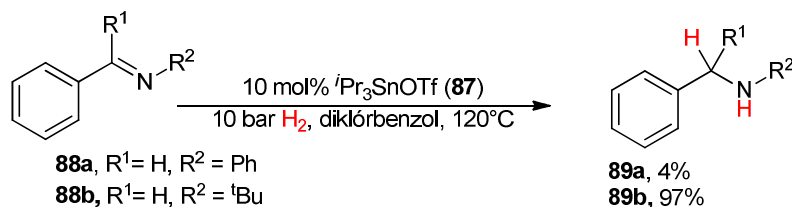
ban. A kísérletek során technikai oldószerben dolgoztak, és nem tisztították meg előzetesen a vizsgált imineket (44. ábra).<sup>72</sup>



44. ábra: Iminek redukciója különböző vízmegkötő vegyületekkel

Ez lehetőséget nyújtott arra, hogy kereskedelmi forgalomban kapható vegyszereket és reagenseket további tisztítás nélkül használhassanak fel FLP reakciókban. A használt vízelvonó vegyszerek akár *in situ* aktiválni tudták a már „mérgezett” katalizátort, ezzel meghosszabbítva annak élettartamát. A leghatékonyabb vízmegkötő szerek az  $\text{Et}_3\text{SiH}$ ,  $\text{Me}_2\text{SiHCl}$  és  $\text{Al}^i\text{Bu}_3$  voltak. A módszer hátránya, hogy továbbra is gloveboxban dolgoztak, valamint a reakciók 100 bar  $\text{H}_2$ -nyomáson, 80 fokon zajlottak 18 órán át, holott ezek a reakciók rendszerint 12 óra alatt lejátszódnak szobahőmérsékleten és 4 bar nyomáson.

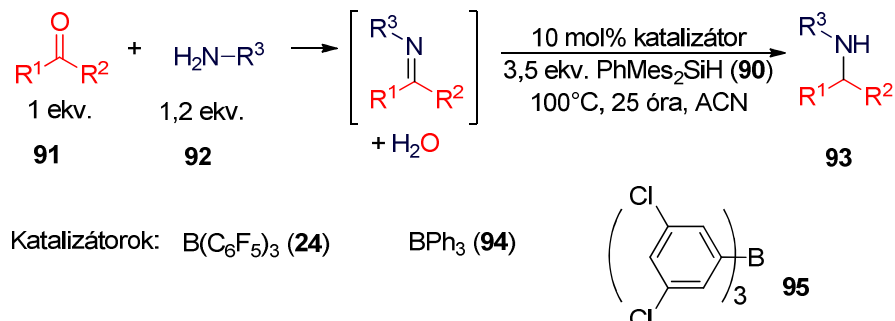
Ashley és munkatársai más elemen alapuló, lágy (soft) típusú Lewis-savakkal kísérleteztek,  $\text{R}_3\text{SnOTf}$  vegyületekkel. Az önvegyületek kevésbé oxofilek, de hidridicitás értékük hasonló a boránokéhoz, és az  $\text{R}_3\text{Sn}^+$  ion izoelektronos a  $\text{BAR}_3$  vegyületekkel. A szerzők  $^i\text{Pr}_3\text{SnOTf}$  (**87**) katalizátor használatával vizsgálták iminek (**88a-b**) redukcióját, és azt tapasztalták, hogy ebben az esetben nem volt szükség külön bázis hozzáadására, mert az imin (**88a-b**) a hidrogénmolekulát aktiváló Lewis-bázis (45. ábra). Bár nem vizsgálták külön a víztoleranciát, azt megjegyezték, hogy a konverziók nem romlottak, ha technikai reagenseket és oldószereket használtak, valamint a katalizátor akkor is megtartotta reaktivitását, ha egy hétig szabad levegőn hagyták.



45. ábra. Iminek redukciója ön magvú FLP-vel

Ingleson és Fasano<sup>73</sup> hidrogénnél könnyebben aktiválható redukálószerrel, szilánokat (**90**) használtak (46. ábra). A víztolerancia elérésének érdekében abból a feltételezésből indultak ki, hogy elektronikusan kell gyengíteni a Lewis-savat. A gyengébb Lewis-sav vízzel való reakciója során keletkező addukt ( $\text{BAR}_3\text{-OH}_2$ ) kevésbé savas, így a jelenlévő nitrogén bázisok

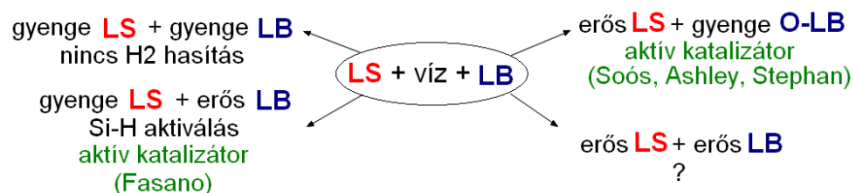
nem deprotonálják azt. Emiatt ez a rendszer már redukív aminálásra is alkalmas, vagyis a szerzők a karbonilvegyületből (**91**) és aminból (**92**) vízkilépéssel keletkező imin redukcióját végezték el szilánok (**90**) segítségével, miközben a keletkező víz tíz ekvivalens feleslegben van a katalizátorhoz képest.



**46. ábra.** Reduktív aminálás szilánokkal

Az általuk használt  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (**24**) katalizátor, mivel erős Lewis-sav, csak anilinek jelenlétében működött, azonban a gyenge  $\text{BPh}_3$  (**94**) és trisz-(3,5-diklórfenil)borán (**95**) alkalmazásával számos karbonilvegyület redukcióját elvégezték. Azt nem vizsgálták, hogy az általuk használt 3,5 ekvivalens szilán reagál-e a keletkező vagy szennyező vízzel, pedig az irodalomban leírt módszerek<sup>72</sup> szilánokat alkalmaztak az FLP rendszerek vízmentesítésére. Bár Ingleson és Fasano módszere jelentős előrelépésnek tekinthető, a módszer korlátja az, hogy ezek az FLP párok  $\text{H}_2$  aktiválására már nem alkalmasak. Ez egyben azt is mutatja, hogy a pusztán elektronikus hangolással maximum a Si-H kötés aktiválása érhető el.

Összességében elmondható, hogy az eddig leírt, víz (alkohol/karbonil) toleranciára vonatkozó megoldások (47. ábra) vagy a Lewis-sav erősségét csökkentették, így a keletkező LS-OH<sub>2</sub> gyengén savas, vagy a jelen lévő Lewis-bázis erősségét csökkentették, így az nem deprotonálja a keletkező LS-OH<sub>2</sub> adduktot. Továbbra is jelentős problémát okoz az erős Lewis-sav és erős Lewis-bázis használata víz jelenlétében. Mindaddig csak olyan megoldások születtek, amelyek a hidrogén aktiválása helyett szilánokat alkalmaztak hidridforrásként. A H-H kötésnél könnyebben aktiválható Si-H kötés esetén az FLP katalizátor elektronikus hangolásával elérhető volt a víztolerancia.



**47. ábra:** Megoldások víztoleranciára

### 3. Célkitűzés

Az irodalmi példák alapján látható, hogy bár a Lewis-bázis is hatással van az FLP rendszer katalitikus tulajdonságaira, az igazi kihívást a megfelelő Lewis-sav kiválasztása jelenti. Az új Lewis-savak előállításánál az egyik legnagyobb probléma, hogy nehéz megbecsülni az erősségüket, ezért a katalizátorfejlesztések során nagy szükség van arra, hogy valamilyen módon szétválasszuk és megértsük a szerkezeti paraméterek hatását a Lewis-savasságra és a kémiai reaktivitásra. Az elektronikus és sztérikus (elő- és hátoldali feszültség) hatások vizsgálata, kvantálása, majd finomhangolása lehetővé teszi a jövőbeli katalizátorok tudatos, módszeres fejlesztését.

Célul tűztük ki triaril-borán típusú Lewis-savak saverősségének vizsgálatát, az azt befolyásoló hatások szétválasztását. Tanulmányozni kívántuk, hogy az egyes effektusok egymástól függetlenül változtathatóak-e, és a módosítás milyen hatással van a katalizátor kémiai reaktivitására. Az a kérdés is felmerült, hogy hogyan változik az elő- és hátoldali feszültség, ha az irodalomban leggyakrabban használt, *orto*-helyzetben szimmetrikusan szubsztituált triaril-boránok helyett nem szimmetrikusan szubsztituált triaril boránok alkalmazására kerül sor.

A további célok között szerepelt a víztoleráns FLP hidrogénezés kiterjesztése. Az irodalomban jelenleg nem megoldott a nitrogéntartalmú vegyületek redukciója víz jelenlétében, a keletkező LS-OH<sub>2</sub> addukt erősen savas jellege miatt. Feltételeztük, hogy a sztérikus paraméterek szétválasztásával, és finomhangolásával tovább gyengíthető a Lewis-sav és a víz közötti datív kötés, illetve eltolható az egyensúly a szabad triaril-borán irányába.

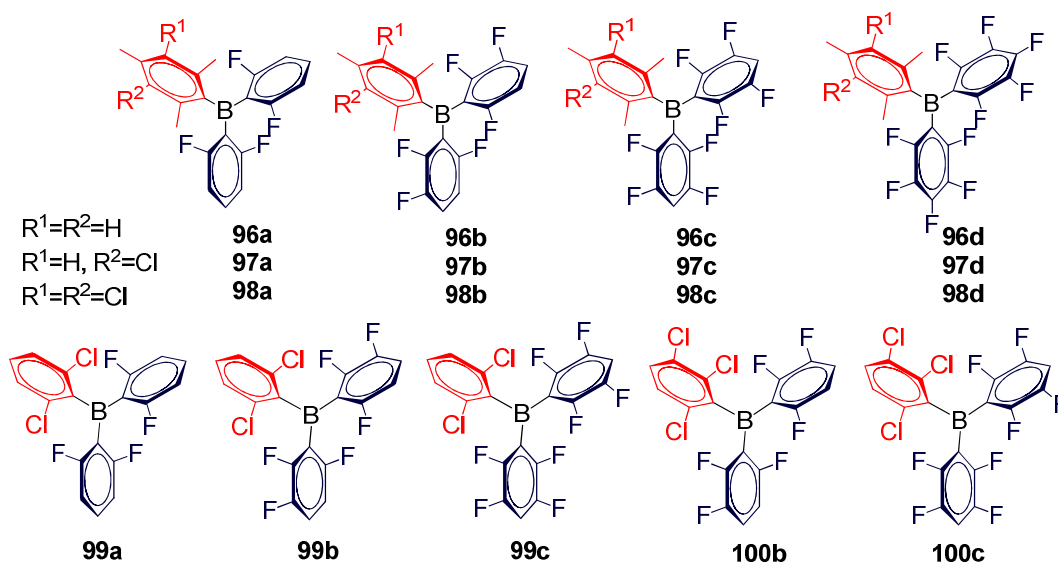
## 4. Eredmények

### 4.1. Lewis-saverősség mérése

Doktori munkám során a Lewis-savasságot befolyásoló szerkezeti paraméterek közül először az elektronikus tulajdonságok hatását vizsgáltam. Ehhez olyan triaril-borán sorozat előállítását terveztük, amelyek sztérikus tulajdonságai hasonlóak - a bór centrum körül elhelyezkedő aril gyűrűk *orto*-szubsztituensei azonosak -, de az elektronikus tulajdonságaik változóak.

Mivel csoportunkban korábban már előállítottak olyan FLP katalizátorokat ( $\text{MesB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  és  $\text{MesB}(\text{C}_6\text{HF}_4)_2$ ),<sup>61</sup> amelyek DABCO bázis jelenlétében 24 óra alatt 4 bar nyomáson számos imint aminná redukálnak, ezért e katalizátorok szerkezetének elektronikus finomhangolását végeztük el. Azt feltételeztük, hogy a módosított boránok is képesek lesznek - hasonló szerkezetükből fakadóan - iminek hidrogénezésére, így nem kell új boráncsaládot fejleszteni a kísérletek kivitelezéséhez.

Két,  $\text{BX}_2\text{Y}$  összetételű borán-sorozat szintézisét végeztük el,<sup>1</sup> ahol az Y-al jelzett aril gyűrű *orto*-helyzetekben klór atomot vagy az azzal izoszter metil csoportot, az X-el jelzett aril gyűrűk *orto*-helyzetekben fluor atomot tartalmaznak (48. ábra). Ennél fogva az összes boránban gyakorlatilag azonos a központi bór atom körüli sztérikus zsúfoltság. Az elektronikus tulajdonságok variálását az X és Y gyűrűkön a *meta*- és *para*-helyzetekben lévő szubsztituensek szisztematikus változtatásával értük el.



48. ábra. Az előállított borán sorozatok, felül a mezitil csoportot, alul a klórfenil gyűrűt tartalmazó sorozat

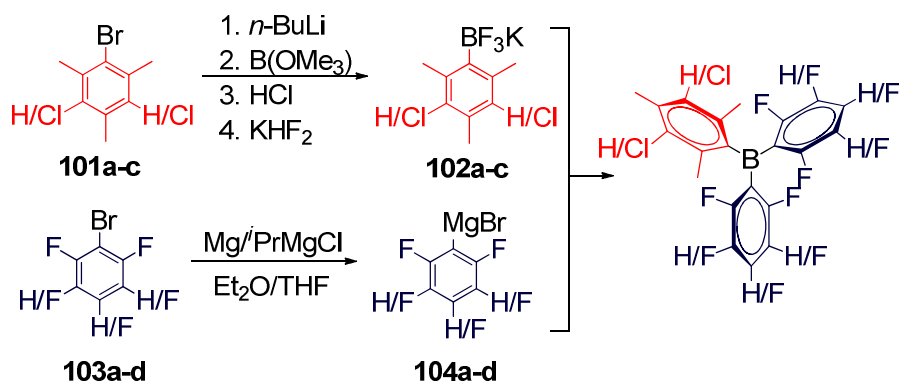
<sup>1</sup> A boránok szintézisét Gyömöre Ádám végezte



Az első sorozatban lévő  $BX_2Y$  összetételű triaril-boránok egy meztitil- (2,4,6-trimetilfenil-) és két fluorfenil csoportot tartalmaztak, így tizenkét különböző boránt sikerült előállítani. Az elektronikus tulajdonságok módosítása során a meztitil gyűrűket *meta*-helyzetben klóroztuk (a módosítatlan meztitil gyűrű jele **96**, a monoklórozotté **97**, a diklórozotté **98**), és a fluor tartalmú aril gyűrűket szisztematikusan változtattuk (jelölés: 2,6-difluorfenil gyűrű **a**; 2,3,6-trifluorfenil gyűrű **b**; 2,3,5,6-tetrafluorfenil gyűrű **c**; perfluorfenil gyűrű **d**).

A második sorozatban (48. ábra) öt boránt vizsgáltunk, amelyek szintén tartalmaztak két fluorozott aril gyűrűt (**a**, **b**, **c**, **d**), emellett egy klórozott fenil gyűrűt (2,6-diklórfenil jele **99**, 2,3,6-triklórfenil jele **100**). Fontos megemlíteni, hogy a **99b**, **99c**, **100b**, **100c** boránokkal korábban sikerült víz jelenlétében karbonilvegyületeket alkohollá redukálni.<sup>67</sup>

A boránok szintézise a kutatócsoportunkban kidolgozott eljárás alapján, mellyel könnyen előállíthatók hasonló szerkezetű boránok: abból a gyűrűből, amiből egy van, káliumtrifluorborát sót állítunk elő (**102a-d**), majd ezt reakcióba visszük a másik gyűrűtípusból készített Grignard (**104a-d**), vagy Li-organikus vegyületekkel (ld. kísérleti rész és 49. ábra).

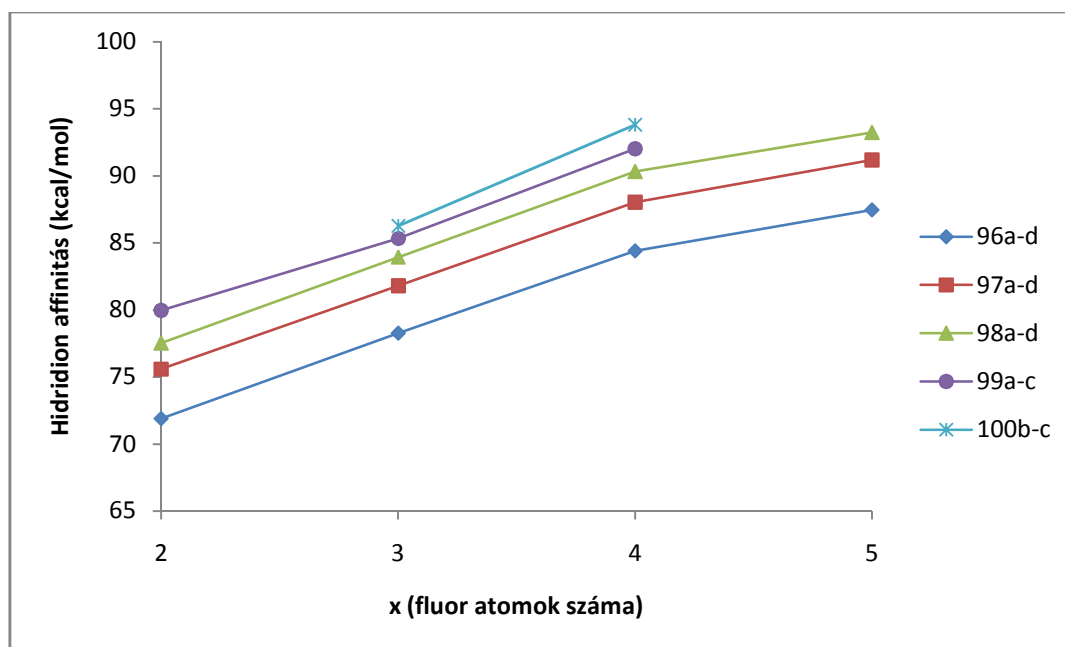


49. ábra. Triaril-boránok szintézise

Ezzel az eljárással a boránok nagy tisztaságban, 31-86%-os termeléssel és közepes méretben előállíthatóak (~10g).

Az előállított boránok Lewis-savasságát több módszerrel vizsgáltuk. Az első kísérletek során az elektronaffinitás meghatározását kísértem meg ciklikus voltammetria segítségével, mert ez a mérési módszer fontos információkat szolgáltatott volna a bór centrumok elektron-sűrűségéről. Azonban az előkísérletek során kiderült, hogy a méréshez használt elektrolitokkal ( $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$  és  $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ ) a boránok reagálnak, így elektrokémiai módszerekkel nem tudtuk vizsgálni a katalizátorokat.

Az előállított boránok Lewis-savasságának meghatározása során elméleti kémiai módszerekkel meghatároztuk a vizsgált boránok hidridion affinitását.<sup>2</sup> A számításokat különböző polaritású oldószerekben (toluol, kloroform, diklórmetán) végeztük, hogy az oldószerhatás is vizsgálható legyen. Az 50. ábrán a gázfázisú hidridicitás értékek láthatóak, a két ekvivalens fenil gyűrűn található fluor atomok számának függvényében.



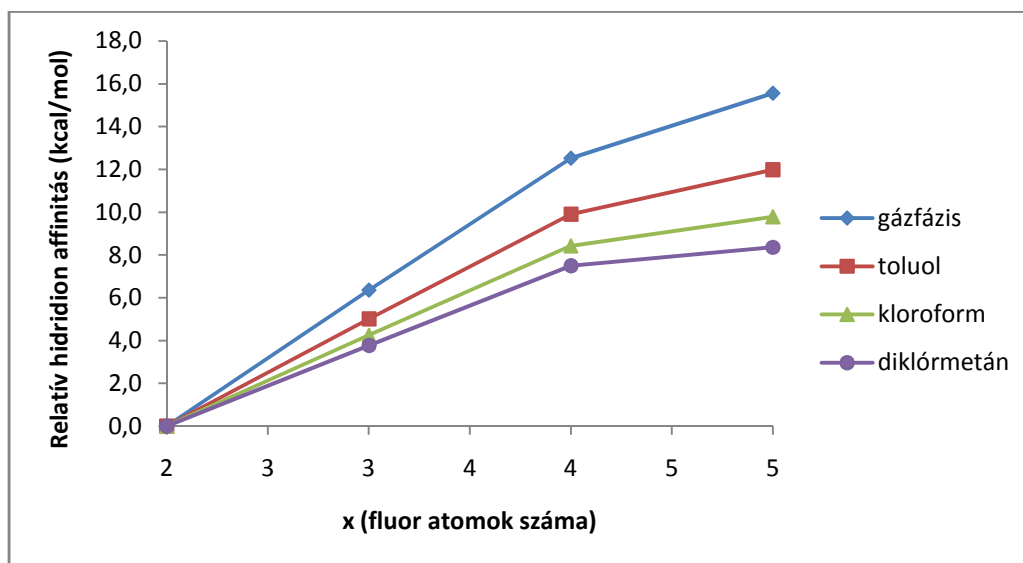
**50. ábra.** A  $B(C_6F_xH_{5-x})_2Y$  összetételű boránok gázfázisú hidridion affinitásai, ahol x a két ekvivalens fenil gyűrűn található fluor atomok száma, és Y a harmadik gyűrű (mezitil- (**96**), 3-klórmezitil- (**97**), 3,5-diklórmezitil (**98**), 2,6-diklórifenil- (**99**), 2,3,6-triklórifenil gyűrű (**100**)).

A várt trendet kaptuk a fluor atomok számának növekedésével. A bór atom növekvő elektronhiánya következtében sokkal nagyobb energia szabadul fel a hidridionnal való reakció során, vagyis nő a hidridicitás. Az is látható, hogy hidrogén atomok fluor atomokra cserélése *meta*-pozíciókban (5,4-7,5 kcal/mol) nagyobb mértékű változást okoz, mint *para*-helyzetben (2,9-3,1 kcal/mol). Emellett kirajzolódik egy trend a klór és metil csoportot tartalmazó gyűrűkre, a csoportok elektronikus sajátosságai szerint. A klór elektronszívó, míg a metil elektronszállító csoport, emiatt a várt módon a klórifenil gyűrűt tartalmazó boránok (**99-100**) hidridicitása nagyobb, mint a mezitil csoportot (**96-98**) tartalmazóaké, és minél több a klórszubsztituensek száma, annál nagyobb a Lewis-sav hidridion affinitása.

Az oldószer hatása a hidridion affinitásra az 51. ábrán látható, amelyen a mezitil gyűrűt tartalmazó boránok hidridion affinitásának értéke a **96a**-hoz képest van megadva. Bár a skála a fluor-szubsztituensek szempontjából hasonló trendet mutat, a H-Cl csere hatása már nem eny-

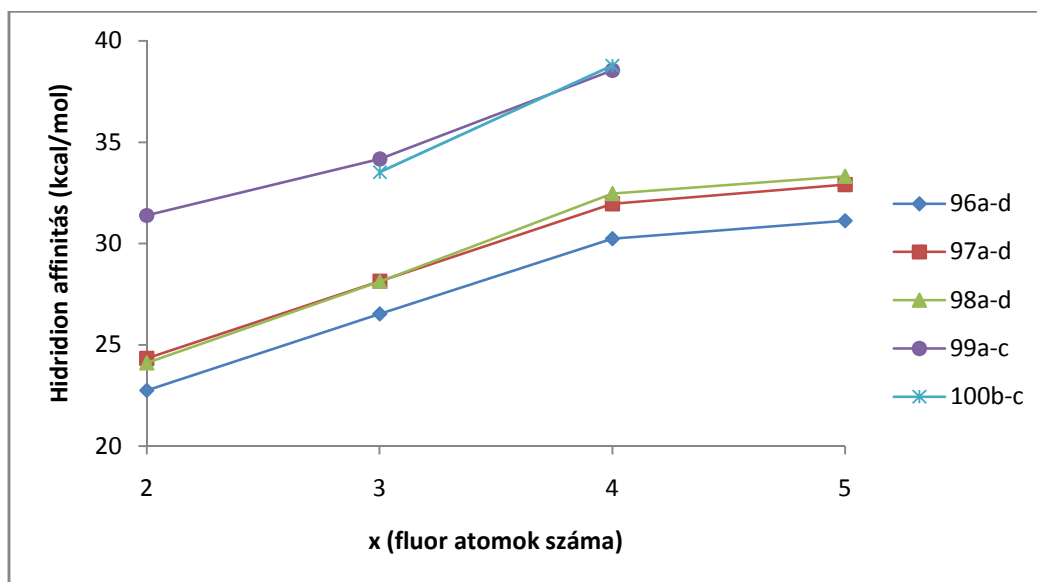
<sup>2</sup> Az elméleti kémiai számításokat (DFT, B3LYP-D3 funkcionál) Kótai Bianka és Pápai Imre végezte

nyire egyértelmű. Ennek az lehet az oka, hogy a hidridion affinitások értéke egyre szűkebb tartományokban változik, ahogy nő az oldószer polaritása (összenyomódik a skála).



51. ábra: A  $B(C_6F_xH_{5-x})_2Mes$  boránok relatív hidridion affinitása, a **96a** ( $B(C_6F_2H_3)_2Mes$ ) vegyülethez képest gázfázisban, illetve toluol, kloroform és diklórmétán oldószerekben.

A vizsgálatok alapján a poláris oldószerek, mint például a diklórmétán, csökkentik a meztzil-borohidridek (**96-98**) stabilitását a klórfenil analógokéhoz (**99-100**) képest, vagyis a két csoport szétválék hidridion affinitás szempontjából, ahogy az alábbi 52. ábrán is látható.



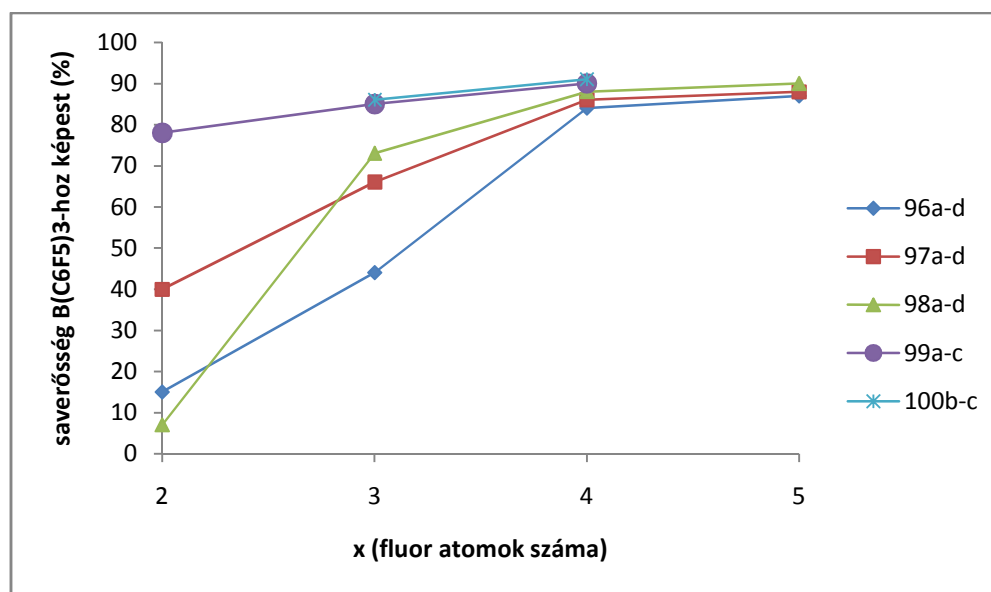
52. ábra. A  $B(C_6F_xH_{5-x})_2Y$  boránok hidridion affinitása diklórmétán oldószerben, ahol x a két ekvivalens fenil gyűrűn található fluor atomok száma, és Y a harmadik gyűrű (meztzil- (**96**), 3-klórmeztzil- (**97**), 3,5-diklórméztzil (**98**), 2,6-diklórfenil- (**99**), 2,3,6-triklórfenil gyűrű (**100**)).

A gázfázisbeli számításokhoz képest megváltozik a hidridion affinitások növekedésének mértéke. Egy klór szubsztituens elhelyezése *meta*-helyzetben a meztzil gyűrűn 1,6 – 1,8 kcal/mollal növeli a hidridicitást, míg a második szubsztituens beépítése csak 0,0 – 0,4

kcal/molal. A fluorok számának növekedésével a várt módon nő a hidridion affinitás, de az F4 és F5-ös gyűrűk (**96-98c**, **96-98d**), esetében hasonló értékeket számoltunk, a nagyobb különbség az F4 (**96-98c**) és F3-as (**96-98b**) gyűrűket tartalmazó boránok saverősségben jelenik meg. A klórozott fenil gyűrűket tartalmazó vegyületeknél (**99-100**) ugyanez a trend figyelhető meg: a H-Cl csere hatása *orto*-pozícióban elhanyagolható, és a fluorok számának növekedésével nő a hidridion affinitások értéke.

Az elméleti kémiai vizsgálatokkal párhuzamosan Gutmann-Beckett módszerrel mértük a boránok Lewis-savasságát.<sup>74</sup> Inert körülmények közt oldottuk *d*<sub>2</sub>-diklórmétánban a vizsgált borán és Et<sub>3</sub>PO 3:1 arányú elegyét. Belső standard (Mes<sub>3</sub>P) jelenlétében felvettük a <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR spektrumot, hogy meghatározzuk az eltolódás különbséget ( $\Delta\delta$ ) a szabad Et<sub>3</sub>PO és az Et<sub>3</sub>PO-borán addukt közt. A mért értékeket az Et<sub>3</sub>PO-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> eltolódásához hasonlítottuk, ennek a komplexnek az eltolódása a 100%, és a szabad trietil-foszfinoxidé 0%. A méréseket apoláris oldószerben (*d*<sub>6</sub>-benzol) is elvégeztük, hogy vizsgálhassuk az oldószer hatását a komplexek stabilitására. A sztérikus paramétereket Ph<sub>3</sub>PO-val is vizsgáltuk, ugyanolyan kísérleti körülmények között.

Az 53. ábrán látható a vizsgált boránok Gutmann-Beckett módszerrel meghatározott Lewis-savasság értékeinek trendje, amely a számolt hidridicitás értékekkel szemben már nem lineáris. Ennek oka az az, hogy ebben az esetben a koordináló bázisnak már jelentős térbeli kiterjedése van (szemben az elhanyagolható méretű hidridionnal), vagyis az Et<sub>3</sub>PO-val való komplexálás során megjelenik az előoldali feszültség hatása.



**53. ábra:** A B(C<sub>6</sub>F<sub>x</sub>H<sub>5-x</sub>)<sub>2</sub>Y boránok Lewis-saverőssége Gutmann-Beckett módszere alapján, Et<sub>3</sub>PO bázis használatával CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> oldószerben, ahol x a két ekvivalens fenil gyűrűn található fluor atomok száma, és Y a harmadik gyűrű (mezitil- (**96**), 3-klórmezitil- (**97**), 3,5-diklórmazitil (**98**), 2,6-diklórfenil- (**99**), 2,3,6-triklórfenil gyűrű (**100**))

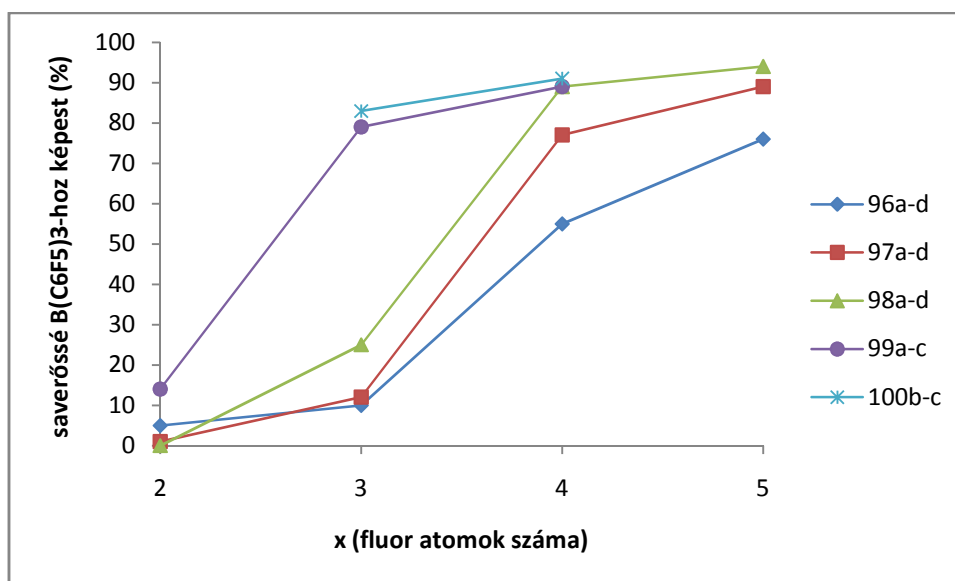
Az továbbra is megfigyelhető, hogy a fluorok számának növekedésével nő a saverősség, azonban az F5 (**96-98d**) és F4-es (**96-98c**) esetekben nem szignifikáns ez a különbség (~85%-ról ~90%-ra nő), az F3-as (**96-98b**) és F2-es (**96-98a**) gyűrűket tartalmazó boránok saverőssége közt viszont nagyobb változás volt tapasztalható. A meztitil gyűrűt tartalmazó származékok (**96-98**) esetén megfigyelhető, hogy amikor már négy vagy öt fluor atom van a borán másik két aril gyűrűjén, a *meta*-helyzetű klór szubsztituenseknek nincs jelentős hatása a saverősség változására, hasonlóan a hidridion affinitás mérése során tapasztalt trendhez (52. ábra). Az F3 gyűrű esetében már nagyobb hatása van a *meta*-helyzetű klór atom jelenlétének (a saverősség 44%-ról (**96b**), 66%-ra (**97b**), majd 73%-ra (**98b**) nő), de még itt is elenyésző a monoklórmeztitil- és diklórmeztitil gyűrűk közti eltérés. Ezek alapján a zsúfoltabb aromás gyűrű (Y) elektronikus hangolása kisebb hatással van a Lewis-savasságra. Ennek oka az lehet, hogy a zsúfoltabb aromás gyűrű térállása – helyhiány miatt – merőleges a három *ipso*-szénatom által megadott síkra, vagyis kisebb mértékű konjugáció alakul ki a bór atom üres p-pályájával.

Az F2-es gyűrűt tartalmazó boránok esetében megfigyelhető egy anomália a relatív saverősségben: a legjobban klórozott vegyület (**98a**) a leggyengébb sav, holott ezt a módosíthatlan meztitil csoportot tartalmazó vegyület esetén várnánk. Ennek oka az lehet, hogy a Gutmann-Beckett módszer nagyon gyenge datív kötések esetén már kevésbé pontos.

A klórozott fenil gyűrűt tartalmazó boránok esetében a Lewis-savasság változása szinte elhanyagolható, de a fluorok számának növekedésével enyhén nő (78%, 85% és 90% **99a**, **99b**, **99c** esetében, 86% és 91% **100b** és **100c** esetén). A hidridicitás értékek közt sokkal nagyobb százalékos különbségek voltak (52. ábra). Az is látható, hogy míg a hidridicitás esetében jól elkülönül a klórfenilezett sorozat a meztitil gyűrűt tartalmazó sorozattól (52. ábra), a Gutmann-Beckett vizsgálatok során (53. ábra) egymáshoz közeli értékeket mértünk, vagyis a hidridicitási skála nagyobb saverősséget becsül a klórfenilezett (**99-100**) sorozatra.

A fentiekből látható, hogy sztérikusan zsúfolt boránok esetén már az Et<sub>3</sub>PO is elég nagy bázis ahhoz, hogy gyengítse a megjelenő sztérikus tasztítás, vagy akadályozza a datív kötés kialakulását. A datív kötés kialakítása miatt a sztérikus hatások közül a hátoldali feszültség mindkét mérés során megjelenik. Viszont a hidridion kis mérete miatt a hidridion affinitás esetén elhanyagolható mértékű az előoldali feszültség hatása, míg a Gutmann-Beckett méréseknél már megjelenik, bonyolítva a saverősségi skálát. Ez a hatás sokkal erősebben mutatkozik, ha növeljük a Lewis-bázis méretét, és Ph<sub>3</sub>PO-t használunk a Gutmann-Beckett mérések során. Ekkor látható, mekkora eltéréseket okoz az egymáshoz viszonyított saverősségekben az előoldali feszültség.

Az 54. ábrán látható, hogy a nagyobb térigényű bázis hatására nőtt a különbség a saverősségekben, bár a vizsgált boránok sztérikus zsúfoltsága hasonló, hiszen ugyanazokat a ligandumokat tartalmazzák *orto*-helyzetben.



**54. ábra:** A  $B(C_6F_xH_{5-x})_2Y$  boránok Lewis-savassága Gutmann-Beckett módszerével  $Ph_3PO$  bázissal  $CD_2Cl_2$ -ben, ahol  $x$  a két ekvivalens fenil gyűrűn található fluor atomok száma, és  $Y$  a harmadik gyűrű (mezitil- (**96**), 3-klórmezitil- (**97**), 3,5-diklórmezitil (**98**), 2,6-diklórfenil- (**99**), 2,3,6-triklórfenil gyűrű (**100**)).

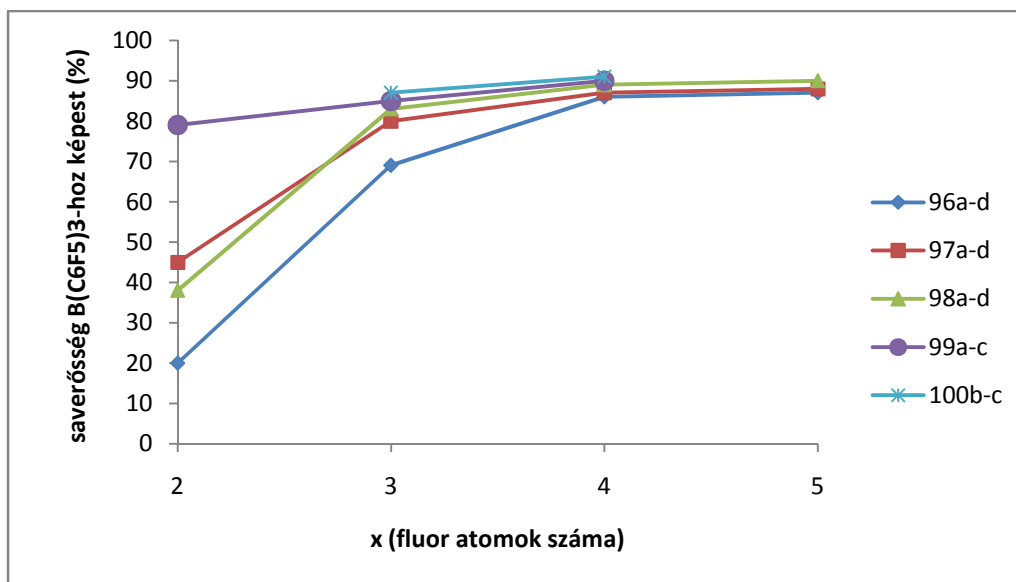
Már az F5 (**96-98d**) és F4-es (**96-98c**) gyűrűt tartalmazó boránok esetében is látható a különbség, azonban a legnagyobb törés az F4 (**96-98c**) és F3-as (**96-98b**) gyűrűt tartalmazó boránok esetében észlelhető. Ebből arra következtethetünk, hogy a fluorok számának csökkenésével az elektronikus kölcsönhatások már nem ellensúlyozzák a sztérikus taszítást. Az F3-as (**96-98b**) és F2-es (**96-98a**) vegyületek nem elég elektronhiányosak ahhoz, hogy a borán és bázis közti sztérikus taszítást ellensúlyozva erős datív kötést alakítsanak ki. Ezért F3-as (**96-98b**) gyűrűt tartalmazó boránok esetén gyenge datív komplex alakul ki (saverősség **96b**: 10%, **97b**: 12%, **98b**: 25%), F2-es (**96-98**) esetben pedig egyáltalán nem is jön létre (**96a**, **97a**, **98a** esetén a saverősségek közel vannak a 0%-hoz).

Az F5 (**96-98d**), F4-es (**96-98c**) esetekben a nagy térigényű bázis felerősíti a meta-helyzetű klór szubsztituensek hatását. Az  $Et_3PO$ -val való koordináció során (53. ábra) azt figyeltük meg, hogy míg a klórok számának növekedése nem változtat jelentősen a saverősségen (F5 gyűrűk (**96-98d**): ~90%; F4 gyűrűk (**96-98c**): ~85% körül maradtak), addig  $Ph_3PO$  esetén nagyobb a differencia a klórok számának növekedésével. (F5 gyűrűk, **96d**: 76%, **97d**: 89%, **98d**: 94%; F4 gyűrűk **96c**: 55%, **97c**: 77%, **98c**: 89%).

Érdeemes megemlíteni, hogy a klórozott fenil gyűrűket tartalmazó sorozatban a nagyobb térigényű bázis hatására nem változott meg jelentősen a saverősség (F4-es (**99-100c**) gyűrűknél

~90% körül maradt, F3-as esetén ~86%-ról **99b**: 79% és **100b**: 83%-ra csökkent), kivéve a **99a** boránt. Itt a savasság 78%-ról 14%-ra csökkent, vagyis ebben az esetben az elektronikus hatások nem tudják ellensúlyozni a sztérikusakat, így csak gyenge datív kötés tud kialakulni.

Megvizsgáltuk a Lewis-savasságokat apoláris oldószerben is (*d*<sub>6</sub>-benzol, 55. ábra).

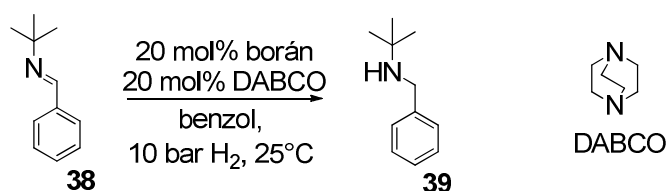


**55. ábra.** A B(C<sub>6</sub>F<sub>x</sub>H<sub>5-x</sub>)<sub>2</sub>Y boránok Lewis-savassága Gutmann-Beckett módszerével, Et<sub>3</sub>PO bázissal C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>-ban, ahol x a két ekvivalens fenil gyűrűn található fluor atomok száma, és Y a harmadik gyűrű (mezitil- (**96**), 3-klórmezitil- (**97**), 3,5-diklórmezitil (**98**), 2,6-diklórfenil- (**99**), 2,3,6-triklórfenil gyűrű (**100**)).

Az oldószerhatás vizsgálata során (53. és 55. ábra összehasonlítása) egyértelműen látható, hogy a kevésbé poláris oldószerben szinte egybecsúsznak a saverősségek, bár a trendek hasonlóak maradnak. Az is látható az 55. ábrán, hogy itt is elenyésző a klórozott, nagy térigényű gyűrűk hatása, míg a fluorok számának növekedése fokozottan befolyásolja a Lewis-savasságot. A klórfenil gyűrűt tartalmazó sorozat (99-100) esetén közel azonos saverősségeket mértünk mindkét oldószerben, a mezitil gyűrűt tartalmazó vegyületek esetében viszont megnőtt az F3 (**96-98b**) és F2-es (**96-98a**) gyűrűt tartalmazó boránok relatív saverőssége (az F3-as gyűrűk **96b**, **97b**, **98b** saverőssége CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> oldószerben 44%, 66%, 73%; C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> oldószerben 69%, 80%, 83%).

## 4.2. Reaktivitás vizsgálatok

Annak érdekében, hogy összehasonlíthassuk a relatív Lewis-savasság a kémiai reaktivásra gyakorolt hatását, minden boránt ugyanabban a reakcióban teszteltük (56. ábra).



**56. ábra.** Tesztreakció

A tesztreakció *tert*-butil-benzaldimin (**38**) redukciója volt *tert*-butil-benzilaminná (**39**) inert körülmények közt, benzol oldószerben, 10 bar H<sub>2</sub> nyomáson, szobahőmérsékleten. Az FLP katalizátorpár LB tagja a DABCO volt (1,4-diazabiciklo[2.2.2]oktán). A GC-MS mérések alapján meghatározott konverziók (1. táblázat) szerint minden borán képes volt aktiválni DABCO jelenlétében a hidrogént, és a klórfenil gyűrűt tartalmazó boránok (**99-100**) nagyobb katalitikus aktivitást mutattak, mint a mezitil gyűrűt tartalmazó származékok (**96-98**), mivel az előbbieket kb. három óra alatt teljes konverziót mértünk. Ez a trend korrelál a számolt hidridicitás értékek trendjével (52. ábra), hiszen az magasabb sáverősséget jósolt a klórfenil gyűrűt tartalmazó sorozatnak, mint a Gutmann-Beckett mérések (53. ábra).

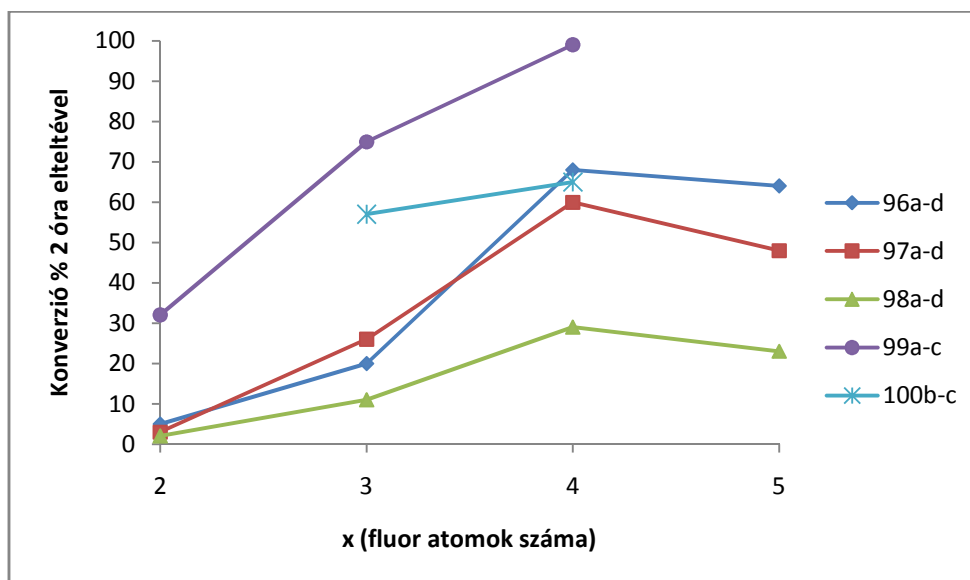
		Konverziók (%)						
		0,56	16	26	36	46	66	246
<b>1</b>	<b>vak</b>	-	-	-	-	-	-	0
<b>2</b>	<b>96d</b>	24	32	64	81	87	99	-
<b>3</b>	<b>96c</b>	36	43	68	91	99	-	-
<b>4</b>	<b>96b</b>	7	10	20	70	87	99	-
<b>5</b>	<b>96a</b>	1	3	5	6	9	16	48
<b>6</b>	<b>97d</b>	20	35	48	80	99	-	-
<b>7</b>	<b>97c</b>	24	42	60	88	99	-	-
<b>8</b>	<b>97b</b>	9	15	26	40	80	99	-
<b>9</b>	<b>97a</b>	0	0	3	6	15	21	21
<b>10</b>	<b>98d</b>	5	12	23	33	43	65	99
<b>11</b>	<b>98c</b>	6	17	29	38	44	57	99
<b>12</b>	<b>98b</b>	2	8	11	17	27	50	99
<b>13</b>	<b>98a</b>	0	0	2	2	3	8	40
<b>14</b>	<b>99c</b>	53	68	99	99	99	-	-
<b>15</b>	<b>99b</b>	37	56	75	94	99	-	-
<b>16</b>	<b>99a</b>	8	20	32	47	56	80	99
<b>17</b>	<b>100c</b>	32	48	65	99	99	-	-
<b>18</b>	<b>100b</b>	22	33	57	90	99	-	-

**1. táblázat.** A konverziók az imin mennyiségéhez képest vannak megadva.

Mivel minden időpontban hasonló trendeket figyeltünk meg. Az eredmények összehasonlíthatósága érdekében a fluorok számának függvényében ábrázoltam a konverziókat két óra elteltével (57. ábra). A mezitil gyűrűt tartalmazó boránok esetében azt tapasztaltuk, hogy az F4-es boránok (**96c**: 68%, **97c**: 60%, **98c**: 29%, 1. táblázat 3, 7, 11. sor) hatékonyabb katalizátor-



nak bizonyultak imin redukcióban, mint a perfluorozott származékok (**96d**: 64%, **97d**: 48%, **98d**: 23%, 1. táblázat 2, 6, 10. sor), annak ellenére, hogy ezeknek a boránoknak a saverőssége mind a hidridicitás számítások, mind a Gutmann-Beckett mérések alapján szinte azonosak voltak (ld. 52. és 53. ábra). Ez az eltérés azzal magyarázható, hogy a perfluorozott boránok kevésbé stabilak katalitikus körülmények között, ugyanis elbomolhatnak nukleofil szubsztitúciós reakciókban.<sup>61b</sup>



**57. ábra.** Konverzió értékek két óra után  $B(C_6F_xH_{5-x})_2Y$  boránok esetén, ahol x a két ekvivalens fenil gyűrűn található fluor atomok száma, és Y a harmadik gyűrű (mezitil- (**96**), 3-klórmezitil- (**97**), 3,5-diklórmezitil (**98**), 2,6-diklórfenil- (**99**), 2,3,6-triklórfenil gyűrű (**100**)).

Az F2-es (**96a**: 5%, **97a**: 3%, **98a**: 2%, 1. táblázat 5, 9, 13. sor) és az F3-as (**96b**: 20%, **97b**: 26%, **98b**: 11%, 1. táblázat 4, 8, 12. sor) boránok esetén hasonló trendeket tapasztaltunk, mint a hidridion affinitások és a Gutmann-Beckett mérések esetén (ld. 52. és 53. ábra). A saverősségi mérésekben nagy törés volt az F4-es (**96-98c**) és F3-as (**96-98b**) boránok erőssége, és az F3-asok és F2-esek (**96-98a**) erőssége között. Ugyanez a törés mutatkozik meg a konverziókban is.

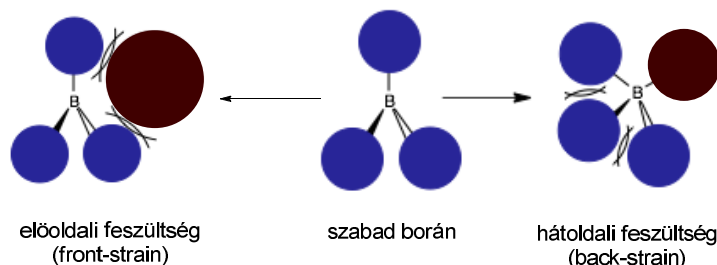
A 61. ábrán az is megfigyelhető, hogy a mezitil (**96a-d**) és monoklórfenil csoportot (**97a-d**) tartalmazó boránok esetén a konverziók nagyon hasonlóak (1. táblázat 2-5 és 6-9 sor), míg a diklórfenil csoportot (**98a-d**) tartalmazó boránok esetében lecsökkentek (1. táblázat 10-13 sor), és nem is érték el a teljes konverziót 6 óra alatt. Ugyanez a viselkedés tapasztalható a klórfenil gyűrűt tartalmazó boránoknál: bár a saverősség hasonló mértékű volt mindkét mérésben, a triklórfenil csoportot tartalmazó vegyületek (**100b**: 57%, **100c**: 65%, 1. táblázat 17, 18 sor) kisebb reaktivitást mutattak, mint a diklórfenil gyűrűs boránok (**99b**: 99%, **99c**: 75%,

1. táblázat 14-16 sor). Ez azzal magyarázható, hogy az erősebb Lewis-savból keletkező [LS-H]<sup>-</sup> nehezebben adja le a hidridiont.

Összességében tizenhét olyan BX<sub>2</sub>Y összetételű boránt állítottunk elő, amelyekben szisztematikusan lecseréltük a *meta*- és *para*-helyzetű H-atomokat klór és fluor atomokra. Ezeket kétféle, Lewis-savasságot mérő módszerrel vizsgáltuk, majd összehasonlítottuk őket kémiai reaktivitásuk alapján, *terc*-butil-benzaldimin (**38**) redukciójában. A boránok sztérikus tulajdonságai hasonlóak, hiszen az aril gyűrűkön *orto*-helyzetben ugyanazok a csoportok találhatóak az egyes sorozatok esetében, azonban elektronikus tulajdonságaikban különböznek. Ahogy fent bemutattam, a Gutmann-Beckett eljárás zsúfolt boránok esetén limitáltan alkalmas arra, hogy összefüggést állapítsunk meg a saverősség és a hidrogénezési kapacitás között. Ezzel szemben a számolt hidridicitás értékek alkalmasak arra, hogy megbecsüljük a Lewis-savasság elektronikus hatásait, és a boránok hidrogénező kapacitását. Általános trendként elmondható, hogy a H/F csere *meta*-helyzetben növeli a Lewis-savasságot, azonban a H/Cl csere nagy kiterjedésű, zsúfolt aromás gyűrűn elhanyagolható hatást fejt ki. Ezek a megfigyelések rávilágítanak olyan fontos tulajdonságokra, amelyek befolyásolják a Lewis-savasságot, és az FLP reaktivitást, így elősegíthetik a jövőbeli katalizátorfejlesztéseket.

### 4.3. Sztérikus tulajdonságok vizsgálata - többféle Lewis-savasság

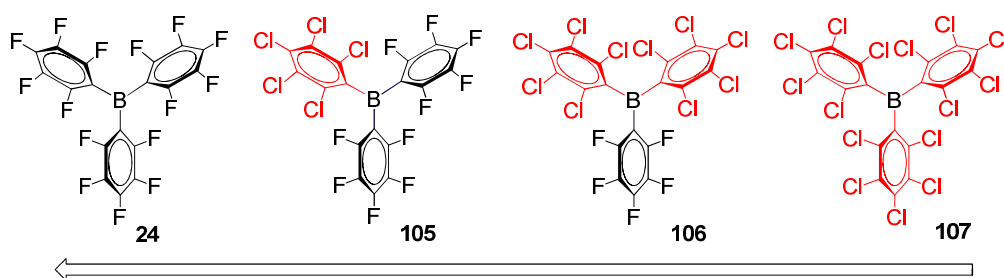
Az elektronikus tulajdonságok vizsgálata mellett érdemes foglalkozni a sztérikus faktorokkal, mert ezek is komoly hatást gyakorolhatnak a sav erősségére, és ezzel kémiai reaktivására. A triaril-boránok esetén az aromás gyűrűk *orto*-szubsztituenseinek méretétől függően két sztérikus hatás lép fel: az *előoldali feszültség*, ami akadályozhatja a bórcentrum hozzáférhetőségét a reagáló szubsztrát szempontjából, és a *hátdoldali feszültség*, amely nagy térigényű aril csoportok esetén akadályozhatja a tetraédes szerkezet kialakulását (ld. 58. ábra).<sup>75</sup>



**58. ábra.** A sztérikus feszültségek egy Lewis-sav (pl. egy triaril-borán) esetén. Kék körök: a triaril-borán ligandumai. Barna kör: a koordináló bázis.

Az irodalmi bevezetőben láthattuk, hogy a triaril-borán alapú FLP katalizátorok mind nagyon hasonló szerkezetűek: az aril gyűrűk 2,6-helyzetben azonos ligandumokat tartalmaznak.

Ilyen boránok esetén, ha növeljük a ligandumok méretét és ezzel az előoldali feszültséget, akkor párhuzamosan növeljük a hátoldali feszültséget is. Például, ha a trisz-(pentafluorfenil)borán (**24**) -C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> csoportjait szisztematikusan lecseréljük -C<sub>6</sub>Cl<sub>5</sub> csoportokra, akkor a ciklikus voltammetriás mérések alapján nő a saverősség, mert a pentaklórfenil csoportok erősebb elektronszívó hatása miatt sokkal elektronhiányosabb lesz a bórcentrum (59. ábra). Azonban a Gutmann-Beckett mérések alapján csökken a saverősség, mert a nagy térigényű klór szubsztituensek miatt párhuzamosan növekvő elő- és hátoldali feszültség akadályozza a datív kötés létrejöttét a mérés során alkalmazott Et<sub>3</sub>PO bázissal. Vagyis a párhuzamosan növekvő szterikus hatások összességében csökkentik a Lewis-savasságot.<sup>76</sup>

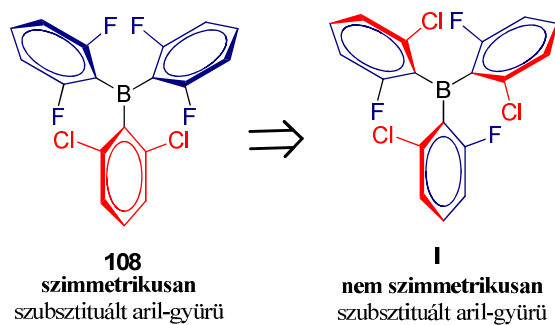


**59. ábra.** A -C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> csoport cseréje -C<sub>6</sub>Cl<sub>5</sub> csoportra. Az ábrán a nyíl mutatja, amelyik irányba nő a Lewis-saverősség Gutmann-Beckett mérések alapján.

Ez azért probléma, mert a nagy előoldali feszültséggel jobb szelektivitás érhető el,<sup>61</sup> azonban a nagymértékű hátoldali feszültség akadályozhatja a datív kötés létrejöttét. Erre Gabbai és munkatársai<sup>77</sup> hívták fel a figyelmet kísérleteikkel, amelyek során röntgenkristallográfiás mérésekkel bizonyították, hogy a trisz-(pentaklórfenil)borán (**107**) közel planáris marad datív kötés kialakítása során is. A C<sub>aril</sub>-B-C<sub>aril</sub> kötésszög a mérések alapján 115°-os volt. Ez gátat szab a szterikus zsúfoltság növelésének, mert egy idő után inaktív katalizátort kapunk.

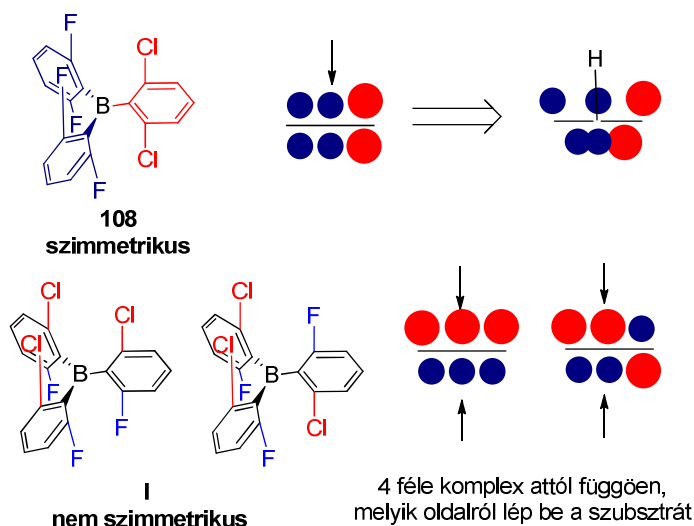
A katalizátor-fejlesztés során tehát olyan triaril-boránokat lenne érdemes előállítani, amelyekben az előoldali feszültség maximális mértékű, azaz csak a hidrogénmolekula fér hozzá az aktív bór-centrumhoz. Így kiküszöbölhetőek a mellékreakciók (méretkizárás elve),<sup>61</sup> mindközben a hátoldali feszültség változó vagy kisebb mértékű, hogy ne akadályozza a borohidrid keletkezését a hidrogénmolekula aktiválásakor.

Ahhoz, hogy szétválasszuk a szterikus hatásokat, és külön vizsgálhassuk, netán külön szabályozhassuk a két hatást, olyan boránokat akartunk előállítani, amelyek aromás gyűrűiken 2,6-helyzetben eltérő csoportokat tartalmaznak, vagyis nem szimmetrikusan szubsztituáltak (pl. a trisz-(2-fluor-6-klórfenil)borán (**I**, 60. ábra). Egy ilyen szerkezet nagyobb szabadságot biztosít a finomhangolásban: lehetőség van a Lewis-savasság növelésére, miközben a bór hozzáférhetőségét csökkentjük.



60. ábra. Triaryl-boránok sztérikus hangolása.

Egy szimmetrikusan szubsztituált borán (**108**) esetén a bór és az *ipso*-szénatomok által meghatározott sík alatt és felett elhelyezkedő ligandumok miatt a bejövő szubsztrát ugyanazt a környezetet érzékeli, vagyis mindegy, amelyik irányból alakítja ki a datív kötést (61. ábra). Ezzel szemben, ha egy nem szimmetrikusan szubsztituált boránt (**I**) vizsgálunk, akkor láthatjuk, hogy a bór és az aromás gyűrűk által meghatározott sík alatt és felett elhelyezkedő ligandumok különbözősége miatt a belépő bázis már négyféle környezetet érzékelhet.

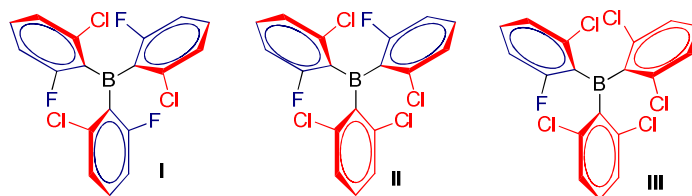


61. ábra: Többféle Lewis-savasság koncepciója (a piros körök az aril gyűrűkön lévő klór atomokat, a kékek a fluor atomokat jelzik, a fekete vízszintes vonal pedig a bór és az *ipso*-szénatomok által megadott sík).

Mivel a Lewis-saverősség az elektronikus és sztérikus hatások eredője, és az alábbi konformerek sztérikus tulajdonságai a belépő bázis szempontjából eltérőek a bázis térigényétől függően, ez azt jelentheti, hogy ez a rendszer elvileg négyféle Lewis-savassággal is rendelkezhet a gyűrűk térbeli elhelyezkedése alapján.

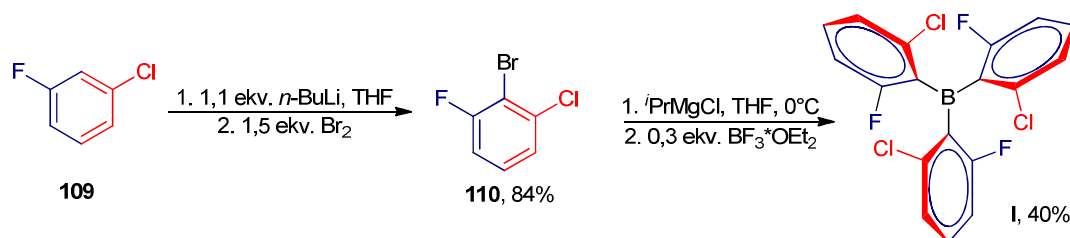
#### 4.4. A nem szimmetrikusan szubsztituált triaril-boránok szintézise

A vizsgálatokhoz többféle, nem szimmetrikusan szubsztituált triaril-borán származékot állítottunk elő (**I**, **II**, **III**, 62. ábra).



62. ábra. A nem szimmetrikusan szubsztituált boránok.

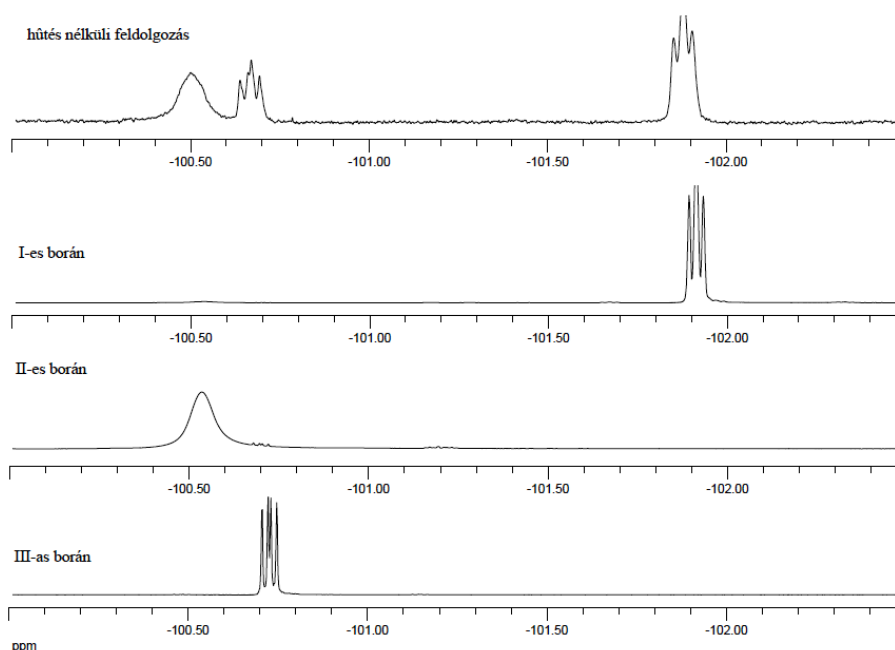
Az **I** előállításához 1-klór-3-fluorbenzolt (**109**) *n*-BuLi-val *ortho*-lítiáltuk  $-78^{\circ}\text{C}$ -on THF oldószerben, majd ezt követően brómot adtuk hozzá (63. ábra).



63. ábra. Az **I** borán előállítása.

A feldolgozás után a terméket (**110**) desztillációval tisztítottuk. Ezután  $i\text{PrMgCl}\cdot\text{LiCl}$  komplex segítségével előállítottuk a 2-bróm-1-klór-3-fluorbenzoltól (**110**) a Grignard-reagenst, és ezt hozzácsepegtettük  $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$  THF-es oldatához  $-78^{\circ}\text{C}$ -on. Ezután hagytuk felmelegedni az elegyet szobahőmérsékletre, és egy éjszakán át kevertettük. Ez utóbbi lépést azért emelném ki, mert a nyers termék feldolgozása után azt tapasztaltuk, hogy a termékelegyet tartalmazza **I**, **II**, **III** boránt is, amelyeket elő szeretnénk volna állítani, valamint emellett trisz-(2,6-diklórfenil)boránt (**107**).

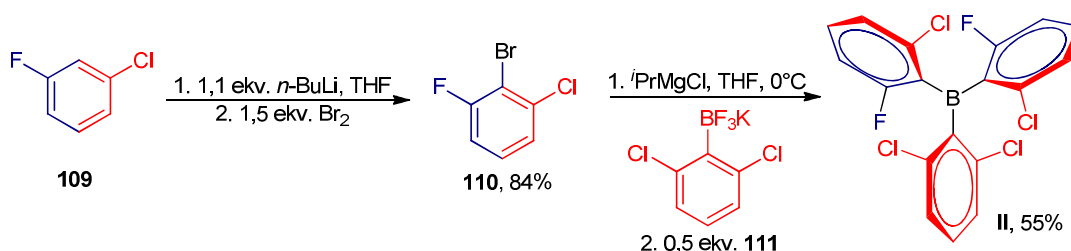
A **I**, **II**, **III** vegyületek jelei  $^1\text{H}$  NMR spektrum alapján nem válnak szét, így jelenlétükre  $^{19}\text{F}$ -NMR spektrum alapján következtettünk (64. ábra), a negyedik vegyületet akkor fedeztük fel, amikor röntgenkristallográfiás analízishez kristályokat növesztettünk. A négy anyag közül csak az utóbbi kristályosodott ki. A kísérletet többször megismételve ugyanazt a termékelegyet kaptuk, csak az egyes komponensek aránya változott, és nem sikerült őket elválasztani egymástól.



64. ábra. A vizsgált boránok  $^{19}\text{F}$  NMR spektrumai összehasonlítva a vegyes termék NMR spektrumával.

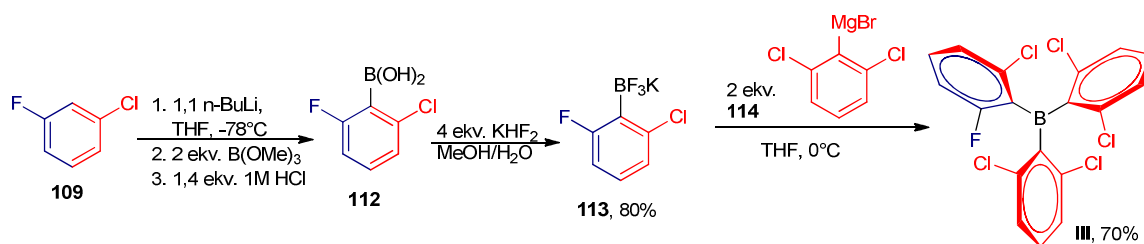
A kapott eredmények alapján, a reakció során F-Cl csere játszódik le, hiszen 2,6-diklórfenil csoportot tartalmazó reagenst nem mértünk be a reakcióelegybe. A mechanizmust nem vizsgáltuk részletesen, de a mellékreakciót csak  $i\text{PrMgCl}\cdot\text{LiCl}$  komplex, 2-fluor-6-klórfenilmagnézium-klorid és THF jelenlétében észleltük. Az eljárás további módosítása során kiderült, hogy a mellékreakció csak  $0^\circ\text{C}$  feletti hőmérsékleten játszódik le, vagyis a THF oldószer teljes eltávolításáig  $0^\circ\text{C}$  alatt kell tartani a reakcióelegyet. Ezzel a módosítással kiküszöbölhető a mellékreakció, és tisztán előállítható az **I** borán.

A **II** borán előállításánál ugyanazt a mellékreakciót észleltük, vagyis ebben az esetben is  $0^\circ\text{C}$ -on kellett tartani a hőmérsékletet a THF eltávolításáig a Grignard-reagens (2,6-diklórfenil) $\text{BF}_3\text{K}$  sóval (**111**) való reakciója után (65. ábra).



65. ábra. Az **II** borán előállítása.

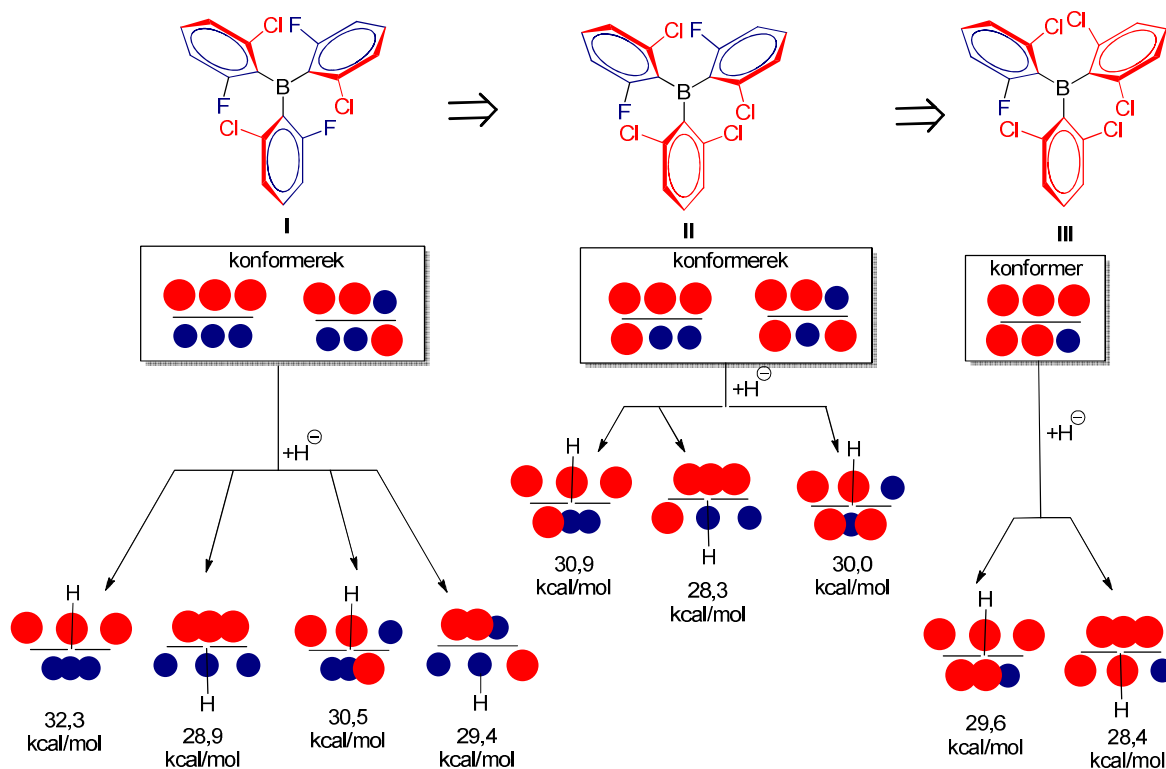
A **III** borán előállításánál (2-fluor-6-klórfenil) $\text{BF}_3\text{K}$  sóhoz (**113**) csepegtettünk (2,6-diklórfenil)magnézium klorid Grignard-reagenst (**114**). Ebben az esetben nem tapasztaltuk a korábbi mellékreakciót (66. ábra).



**66. ábra:** A III borán előállítás. c) 1,1 ekv. BuLi, THF, -78°C; d) 2 ekv. B(OMe)<sub>3</sub>; e) 1,4 ekv. 1M HCl, 0°C; f) 4 ekv. KHF<sub>2</sub>, MeOH/H<sub>2</sub>O.

#### 4.5. A nem szimmetrikusan szubsztituált boránok Lewis-savassága

Annak érdekében, hogy meghatározzuk, van-e különbség az egyes konformerek közt a datív kötés kialakítása szempontjából, DFT számításokkal meghatároztuk<sup>3</sup> az egyes konformerek hidridion affinitását (67. ábra, az egyes komplexek szerkezete a függelékben található). A számítások alapján az egyes komplexek energiája eltér.<sup>4</sup>



**67. ábra.** A számolt hidriditás értékek az egyes konformerekre.

(a piros körök az aril gyűrűkön lévő klór atomokat, a kékek a fluor atomokat jelzik, a fekete vízszintes vonal pedig a bór és az *ipso*-szénatomok által megadott sík).

<sup>3</sup> Az elméleti kémiai számításokat Kótai Bianka és Pápai Imre végezte

<sup>4</sup> 1,3 kcal/mol különbség körülbelül egy nagyságrendnyi eltérést mutat a populációban, és a négy konformer energiája 28,9 és 32,3 kcal/mol közt változik

A hidridion affinitás segítségével a sztérikus hatások elkülönítve vizsgálhatóak, mivel a hidridion kis mérete miatt az előoldali feszültség hatása elhanyagolható, viszont a datív kötés kialakítása során a nagyméretű ligandumok közel kerülése miatt fellép a hátoldali taszítás.

A számítások alapján, az **I** borán esetén a négy lehetséges komplex közül az a legstabilabb, amelyben a hidridion a klórok felől létesít datív kötést (32,3 kcal/mol). Ez érthető, hiszen ekkor a nagy térigényű klór atomok térben távol kerülnek egymástól a tetraédes szerkezet kialakulása közben. Eközben a kis térigényű fluor atomok térben közel kerülnek egymáshoz a hátoldalon. Az ezek közti taszítás nem olyan mértékű, mint amikor klór atomok zsúfolódnak a hátoldalon (28,9 kcal/mol).

A 2-fluor-6-klórphenil gyűrűket 2,6-diklórphenil gyűrűre cserélve (**II** és **III**) növelhetjük a sztérikus zsúfoltságot. Ekkor a legstabilabb borohidrid komplexeket (**I**: 32,3; **II**: 30,9; **III**: 29,6 kcal/mol, 2. táblázat, 1. sor) összehasonlítva látható, hogy bár a bór elektronhiánya nő **I**→**III** irányban, a klórozott gyűrűk számának növekedésével csökken a datív kötés erőssége, így a saverősség is. Ennek magyarázata, hogy egyre több nagy térigényű klór atom kerül a hátoldalra, így nő a van der Waals taszítás a tetraédes elrendeződés kialakulása során.

A további vizsgálatok során ciklikus voltammetriával meghatároztuk a három borán redukciós potenciálját, amely adat információt szolgáltat a bór centrum elektronsűrűségéről. A mért értékek alapján (2. táblázat 2. sor) a fluor atomok klórra cserélésével csökken a redukciós potenciál, vagyis csökken az elektronsűrűség a bór centrumon. Ez összeegyeztethető azzal, hogy a klór atomok az aromás gyűrűkön nagyobb elektronvonzó hatást fejtenek ki, mint a fluor atomok. Ezek alapján a **III** borán a legelektronhiányosabb, vagyis a legerősebb Lewis-sav.

	Eljárás	<b>I</b>	<b>II</b>	<b>III</b>
<b>1</b>	Hidridion affinitás <sup>[a]</sup>	32,3	30,9	29,8
<b>2</b>	Ciklikus voltammetria <sup>[b]</sup>	-2,1	-2,0	-1,9
<b>3</b>	Gutmann-Beckett <sup>[c]</sup>	77	5	4

**2. táblázat:** Lewis-saverősség mérése három módszerrel.

[a] A legstabilabb konformációk hidridion affinitása, kcal/mol. [b] A redukciós potenciálok ciklikus voltammetriával mértük (V), az I-es borán esetében csak az oxidációs potenciál volt meghatározható [c] Relatív %, ahol a 0% az Et<sub>3</sub>PO eltolódása <sup>31</sup>P NMR-ben, a 100% pedig az Et<sub>3</sub>PO-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> komplex eltolódása.

A Gutmann-Beckett módszerrel is vizsgáltuk az előállított boránokat (2. táblázat, 3. sor), ez alapján az **I** borán a legerősebb Lewis-sav, akárcsak a hidridion affinitás mérések alapján (2. táblázat, 1. sor). Ez alapján a fluor-klór csere miatt növekvő sztérikus taszítás (az elő- és hátoldali feszültség is) ellensúlyozza a klórok növekvő elektronszívó hatását. Az is megfigyelhe-



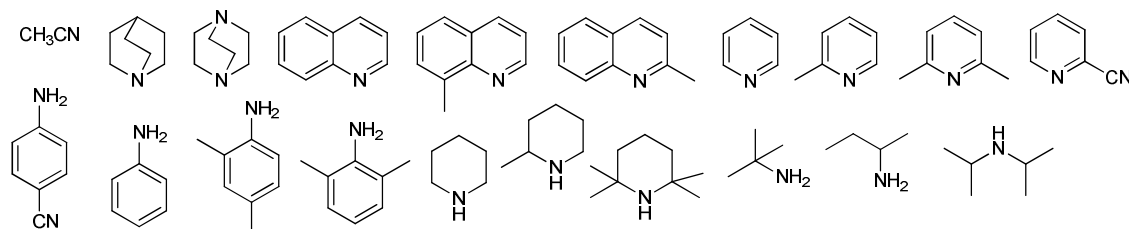
tő, hogy míg az elektronaffinitás és hidridicitás változása kismértékű és egyenletes volt, a Gutmann-Beckett mérés már nem ezt a tendenciát mutatja: a diklórfenil gyűrű beépítése már olyan mértékű szterikus zsúfoltságot hozott létre, hogy a **II** borán esetében akadályozza a datív kötés kialakulását az Et<sub>3</sub>PO-val, így nagyon kismértékű a kémiai eltolódás-változás a szabad foszfin <sup>31</sup>P-NMR jeléhez képest.

Mivel a hidridicitás és ciklikus voltammetriás adatok esetén nem látható olyan drasztikus változás az értékekben, mint a Gutmann-Beckett mérések esetében, ebből arra következtethetünk, hogy a Lewis-savasság nem lineáris változását a Gutmann-Beckett mérés esetén az előoldali feszültség okozza, mivel ennek a hatása csak ebben a módszerben jelenik meg számottevően. Ezek alapján sikerült megvalósítani azt a célt, hogy ne nőjön párhuzamosan a két feszültség: a hátoldali feszültég a hidridicitás értékek alapján lineárisan nő, míg az előoldali a Gutmann-Beckett vizsgálatok szerint ugrásszerűen.

#### 4.6. A borán konformerek azonosítása

A boránok előállítására, és a Lewis-savasságok vizsgálata után megkíséreltük azonosítani az egyes borán konformereket. A boránokból nem sikerült kristályokat növesztetni a röntgenkristallográfiai vizsgálatokhoz, így <sup>10</sup>B NMR méréseket végeztünk<sup>5</sup> alacsony hőmérsékleten. Az NMR mérések alapján azonban azt tapasztaltuk, hogy még -30°C-ra hűtve sem különíthetőek el az egyes konformerek, vagyis egy <sup>10</sup>B-jel van, a triaril-boránokra jellemző 70 ppm eltolódás körül, vagyis az aromás gyűrűk szabadon forognak.

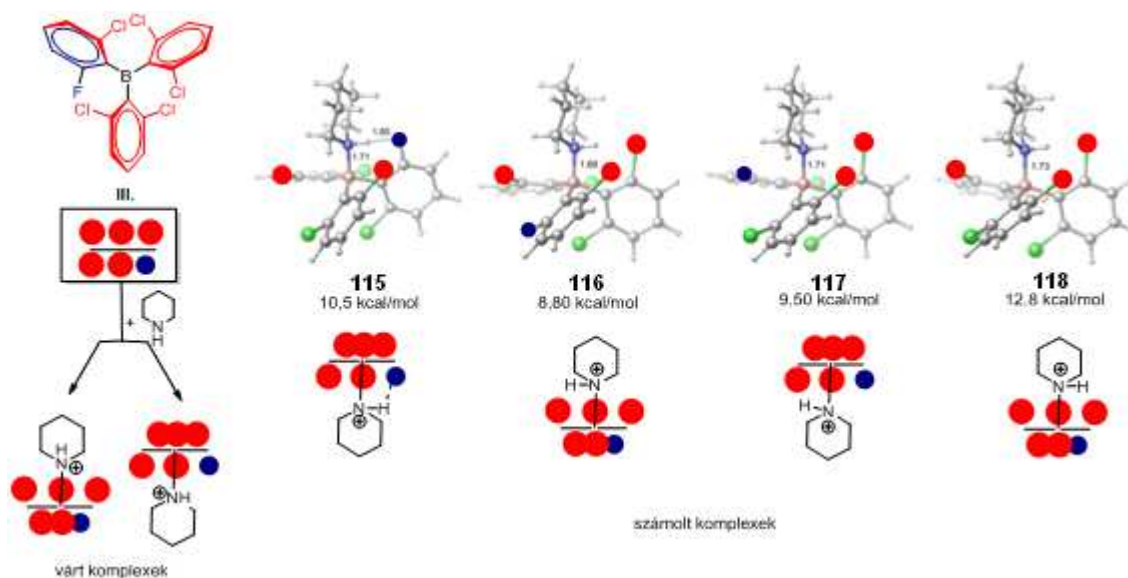
Mivel az egyes borán konformereket nem sikerült hűtéssel detektálni, ezért a következő kísérletek során nitrogén tartalmú bázis hozzáadásával próbáltunk különbséget kimutatni az egyes borán-amin komplexek stabilitása között. Azt feltételeztük, hogy ezek külön jelet adnak majd <sup>10</sup>B vagy <sup>19</sup>F-NMR spektrumban. Annak érdekében, hogy kiválasszuk a megfelelő Lewis-bázist, több nitrogén tartalmú vegyületet (ld. 68. ábra) is vizsgáltunk.



**68. ábra:** A vizsgált bázisok. Felső sor: Acetonitril, kinuklidin, DABCO, kinolin, 8-metilkinolin, 2-metilkinolin, piridin, pikolin, lutidin, pikolinonitril. Alsó sor: 4-aminobenzonitril, anilin, 2,4-dimetilanilin, 2,6-dimetilanilin, piperidin, 2-metilpiperidin, 2,2,6,6-tetrametilpiperidin, <sup>t</sup>Bu-amin, <sup>i</sup>Bu-amin, diizopropilamin,

<sup>5</sup> Az NMR méréseket Domján Attila és Szabó Márk végezte

NMR mintákat készítettünk, a boránokat és aminokat 1:3 arányban összemérve. Olyan aminokat kerestünk, amelyekkel a borán datív komplexet képez, viszont  $^{19}\text{F}$ -NMR spektrumban több jelkészlet jelenik meg, amely több féle datív komplexre utal. Az előkísérletek alapján a piperidinre esett a választásunk, amely megfelelt a kitűzött feltételeknek – több éles, hasonló integrálú jel jelent meg a  $^{19}\text{F}$  NMR spektrumban. A választott aminnal elméleti kémiai módszerekkel minden borán-piperidin komplexre kiszámoltuk a lehetséges stabil konformációkat (a szerkezetek a függelékben találhatóak).<sup>6</sup> Az első számításokhoz a **III** boránt választottuk, mert ebben az esetben csak két konformert vártunk (69. ábra).



**69. ábra:** Az elméleti kémiai számításokkal meghatározott **III**-piperidin komplexek (**115-118**) szerkezete, és szabadentalpiája gázfázisban. (az ábrán a piros/zöld korongok az aril gyűrűkön lévő klór atomokat, a kékek a fluor atomokat jelképezik, a fekete vízszintes vonal pedig a bór és az *ipso*-szénatomok által megadott sík).

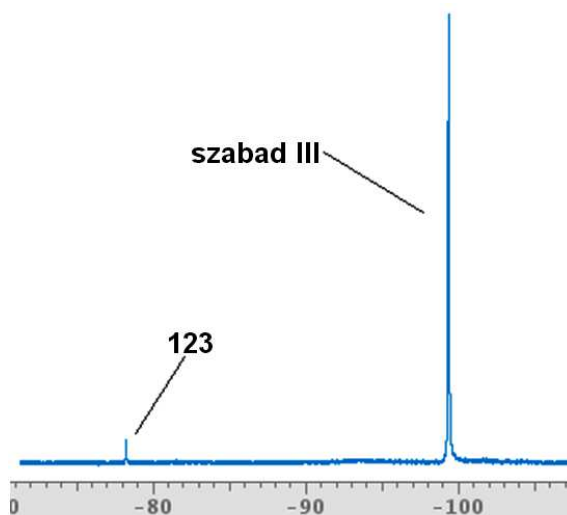
Azonban a számítások során nagyszámú borán-amin konformert sikerült azonosítani, amelyek többségét a DFT számítások kevésbé stabilnak jósolták. A lehetséges komplexek számát növeli az aril gyűrűk térállásának torzulása, illetve az, hogy az amin NH csoportja H-hidakat alakít ki az aril gyűrűkön *orto*-helyzetben lévő fluor, illetve klór atomokkal, ami szintén a gyűrűk torzult térállásához vezet.

Az is kiderült a számításokból, hogy a piperidin a stabilabb komplexeknél székkonformációt vesz fel. Ebben az esetben is az a legstabilabb komplex, ahol a bázis a három klór felől alakítja ki a datív kötést, akárcsak a hidridion affinitás esetén (67. ábra). Ekkor a legkisebb a hátoldali feszültség, hiszen a kisebb térigényű fluor atom kerül a hátoldalra. Ér-

<sup>6</sup> Az elméleti kémiai számításokat Kótai Bianka, Pápai Imre és Földes Tamás végezte

deemes megemlíteni, hogy a számolt **III**-piperidin komplexek stabilitását minden esetben alábecsülték az elvégzett kvantumkémiai számítások. Ismert jelenség, hogy a DFT-n alapuló számítási módszerek nem kezelik jól a datív kötéseket tartalmazó komplexeket.<sup>78</sup> Azonban úgy gondoljuk, hogy mivel szerkezetileg hasonló eseteket vizsgáltunk, a számítások becsült abszolút hibájához (~5-6 kcal/mol) képest az eredményeinket befolyásoló relatív hibák jelentősen kisebbek.

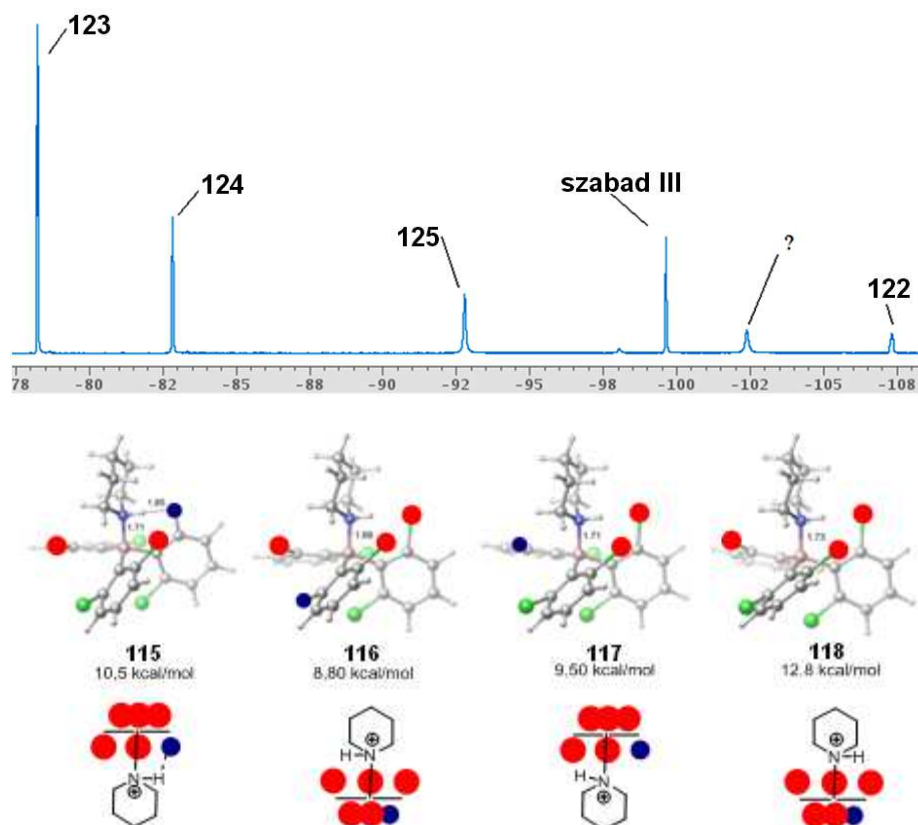
A **III** borán és piperidin 1:3 molarányú oldatának szobahőmérsékleten, *d*<sub>8</sub>-toluol oldószerben felvett <sup>19</sup>F-NMR spektrumában a szabad borán jele látható, és egy kis intenzitású jel (-78,5 ppm, 70. ábra). A későbbi vizsgálatok során ezt a jelet a **116** komplexszel tudtuk azonosítani, amely a számítások során is a legstabilabbnak bizonyult (8,8 kcal/mol, 69. ábra). Ez erősíti azt a feltételezést, hogy a komplexek relatív stabilitását jól tükrözik az elméleti számítások.



**70. ábra.** A **III** borán és piperidin 1:3 molarányú oldatának <sup>19</sup>F-NMR spektruma szobahőmérsékleten (az eltolódások ppm-ben vannak megadva).

Alacsony hőmérsékleten (-30°C) felvett <sup>19</sup>F NMR spektrumon azonban öt másik jel látható a szabad borán jele mellett (71. ábra). A komplexeket az eltolódások és a jelek hiperfinom szerkezete, és elméleti kémiai módszerekkel számolt NMR spektrumok segítségével sikerült megfeleltetni a számolt vegyületekkel.<sup>7</sup> Az egyes komplexek dinamikus egyensúlyban vannak, szabadon átalakulnak egymásba.

<sup>7</sup> Domján Attila, Kovács Benjámín, Szabó Márk munkája

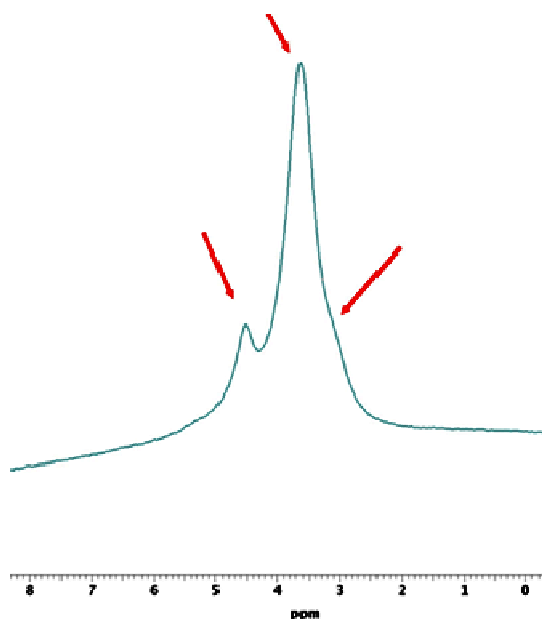


**75. ábra.** A **III** borán és piperidin 1:3 molarányú oldatának  $^{19}\text{F}$  NMR spektruma  $-30^\circ\text{C}$ -on. (az eltolódások ppm-ben vannak megadva, az ábrán a piros/zöld korongok az aril gyűrűkön lévő klór atomokat, a kékek a fluor atomokat jelképezik, a fekete vízszintes vonal pedig a bór és az *ipso*-szénatomok által megadott sík).

A  $-30^\circ\text{C}$ -on mért  $^{19}\text{F}$  NMR spektrum egy jelének szerkezetét még nem sikerült azonosítani (75. ábra,  $-102$  ppm, **118**). A többi jelhez képest nincs hiperfinom szerkezete, valamint széles jelről van szó. Diffúziós NMR mérésekkel (DOSY) azt is megállapították, hogy az ismeretlen vegyület hidrodinamikai átmérője nagyobb, mint a többi **III**-piperidin komplex mérete (**115-118**), illetve a szabad **III** boráné. További hűtést követően azt tapasztalták, hogy míg a többi komplex mennyisége nő a hűtés során, és a  $^{19}\text{F}$  NMR jelük élesedik, addig az ismeretlen jelhez tartozó vegyület mennyisége csökken, jele nagyon szélessé válik, végül ellaposodik.

A **118** szerkezetének azonosításához újabb elméleti kémiai számításokat, és számos NMR kísérletet végeztek,<sup>8</sup> amely alapján valószínűsíthető, hogy egy olyan komplexről van szó, amely a bór mellett két piperidint tartalmaz. Ez magyarázza a komplex nagyobb hidrodinamikai átmérőjét, illetve azt, hogy nagy mennyiségű piperidin hozzáadásakor minden más jel eltűnik, ennek a jelnek az integrálja viszont megnő.

<sup>8</sup> Az elméleti kémiai számításokat Földes Tamás, az NMR vizsgálatokat Szabó Márk végezte



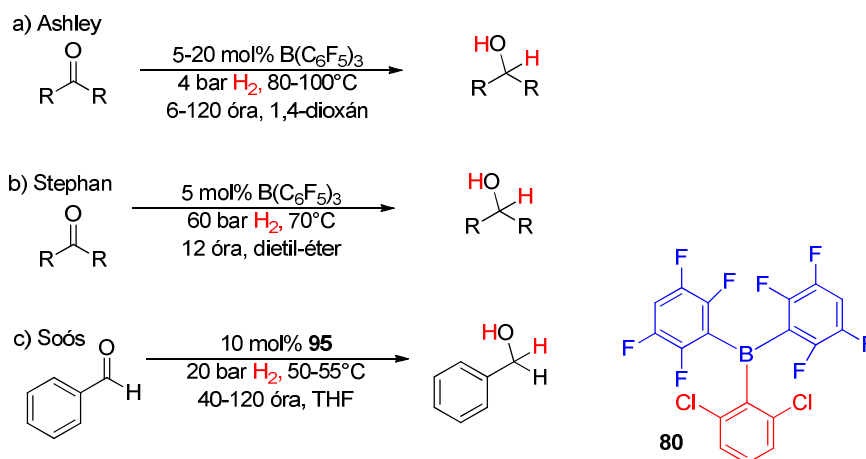
72. ábra. A III:piperidin 1:3 arányú oldatának  $^{10}\text{B}$  NMR spektruma  $-30^\circ\text{C}$ -on.  
A piros nyilak mutatják az egyes bór jeleket.

A 3:1 arányú piperidin:III elegy  $^{10}\text{B}$  spektrumát  $-30^\circ\text{C}$  mérve, a spektrumban három bór jel is észlelhető (72. ábra), vagyis az egyes datív komplexekben a bór atomok elektronsűrűsége közt kismértékű különbség van. Ezek alapján, és a  $^{19}\text{F}$  NMR spektrumban elkülönített többféle komplex alapján egyértelműen kijelenthető, hogy a III- borán többféle Lewis-saverősséggel rendelkezik.

#### 4.7. „Pseudo-soft” boránok fejlesztése – víztolerancia

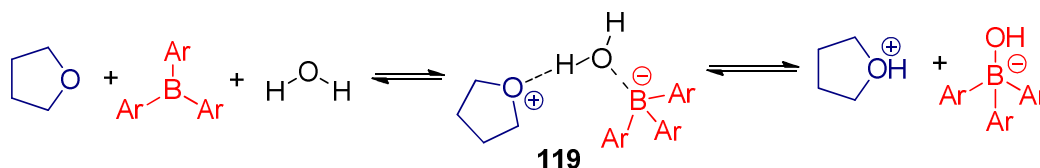
Az irodalmi összefoglalóban láthattuk, hogy az FLP katalizátorok 2006-os megjelenése óta, a kutatások során számos új reakcióval bővítették az FLP-k alkalmazási körét, jobb funkciós csoport toleranciájú, szelektív katalizátorrendszereket állítottak elő. Emellett a felhasználást leginkább limitáló problémát, a víz és egyéb kismolekulák, például alkoholok irreverzibilis kötődését a Lewis-savhoz több kutatócsoport vizsgálta és ajánlott rá megoldást (ld. 2.9. fejezet, és 41-43. ábra).

A víztolerancia, vagyis az, hogy a katalizátor nem veszti el reaktivitását víz jelenlétében, nem csak technikai szempontból fontos kérdés. Amellett, hogy szeretnénk elkerülni az inert körülmények alkalmazását, és ezzel egyszerűsíteni a katalizátorok felhasználását, számos olyan reakciót ismerünk, amelynél a hidrogénezéssel párhuzamosan vízkilépés történik, így a víz nem csak szennyezőként, hanem termékként is megjelenhet a reakció során.



73. ábra: Karbonilvegyületek katalitikus redukciója.

A víztolerancia elérésének egyik módja, hogy gyenge, O-tartalmú Lewis-bázist (1,4-dioxán, Et<sub>2</sub>O, THF, ld. 73. ábra) alkalmazunk, ekkor a kialakuló LB-víz-LS komplexben (**119**) a bázis nem elég erős ahhoz, hogy irreverzibilis módon deprotonálja a vizet (ld. 74. ábra). Azonban erősebb bázisok jelenlétében továbbra is fennáll az LS-OH<sub>2</sub> komplex deprotonálásának, így a katalizátor irreverzibilis inhibíciójának lehetősége.

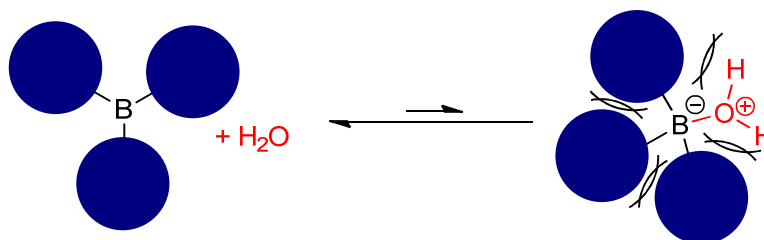


74. ábra. O-tartalmú Lewis-bázisok használatának előnye, reverzibilis deprotonálás.

Egy másik lehetőség, hogy tovább csökkentjük a borán-víz komplex stabilitását az elektronikus tényezők finomhangolásával, vagyis gyengítjük a Lewis-sav sáverősségét az elektronszívó csoportok számának csökkentésével az aromás gyűrűkön. Ezzel a módszerrel lehetséges például az Si-H kötés aktiválása (Ingleson és Fasano, 2.10. fejezet).<sup>73</sup> Az is csökkentheti a víz-komplex stabilitását, ha sztérikusan akadályozzuk a komplex kialakulását, és ezzel reverzibilissé tesszük a Lewis-sav komplex képzését a vízzel. Ebben az esetben figyelembe kell venni, hogy a sztérikus zsúfoltság növelésének is van határa. Ha szimmetrikusan szubsztituált triaril-boránok esetén növeljük a ligandumok méretét, akkor ezzel párhuzamosan növeljük az elő- és hátoldali feszültséget, így a túlszúfolt katalizátor inaktívvá válhat.

A nem szimmetrikusan szubsztituált triaril-boránok (**I**, **II**, **III**) esetén, a fluor atomok klórra cserélésével lehetőség nyílik arra, hogy az előoldali feszültség növelése mellett a hátoldali csak kismértékben változzon, ahogy azt a 4.4 fejezetben is láthattuk. Ekkor a borán-víz komplexet a két sztérikus faktor együttesen gyengíti, a nagymértékű előoldali feszültség hatására

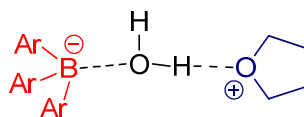
gyengül a B-OH<sub>2</sub> kötés, a hátoldali feszültség hatására pedig a szabad Lewis-sav és a víz-LS komplex közti egyensúly eltolódhat a szabad Lewis-sav irányába (75. ábra).



75. ábra. Az elő és hátoldali feszültség együttesen destabilizálja a B-OH<sub>2</sub> kötet.

#### 4.8. Víztolerancia vizsgálatok

Az előkísérletek során a vizsgált boránokat (**I**, **II**, **III**) levegőn tároltuk, nyitott üvegben több napig, majd <sup>1</sup>H és <sup>19</sup>F NMR spektrumokat vettünk fel. Ezek alapján nem volt változás a boránok szerkezetében, és nem kötöttek meg vizet a párás levegőből. A további vizsgálatok során vizet adtunk a boránok *d*<sub>8</sub>-THF-es (gyenge Lewis-bázis) oldatához, és <sup>1</sup>H-NMR spektrumokat vettünk fel.<sup>9</sup> Ez alapján azt tapasztaltuk, hogy az **I** borán 1:1:1 arányú borán-víz-THF komplexet képez (9,8 ppm, 76. ábra), és ez az arány további víz hozzáadása során nem változott, csak a szabad víz jelének (2,65 ppm) intenzitása nőtt.



76. ábra: A komplexek szerkezete THF-ben.

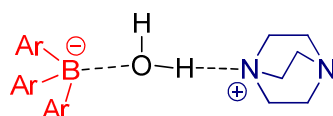
A **II** borán esetében két jel jelenik meg a spektrumban, amelyek kb. 4 ppm szélesek, maximumuk pedig 3,2 és 8,5 ppm-nél van. Ezek alapján dinamikus komplex jelenléte valószínű. A harmadik, a legsúlyfoltabb **III** borán esetében a víz hozzáadásakor is csak a szabad víz jele látható, vagyis egyáltalán nem képződik víz komplex.

A további kísérletek során N-tartalmú, az előzetes vizsgálatok alapján datív komplexet nem képző alifás Lewis-bázist (DABCO) és boránt mértünk össze 3:1 arányban, nem koordináló oldószerben (*d*<sub>8</sub>-toluol), és ehhez az elegyhez adtunk vizet. Mivel a keletkező komplex nagy része kicsapódott a toluolból, a kivált fehér szilárd anyagot szűrtük, és vákuumban szárítottuk 50°C-on. A **III** borán esetén a vákuumszárítást követően a tiszta boránt kaptuk vissza, <sup>1</sup>H NMR mérések alapján. Ebben az esetben annyira gyenge datív kötés alakul ki, hogy vákuum-

<sup>9</sup> Az NMR méréseket Szabó Márk végezte.

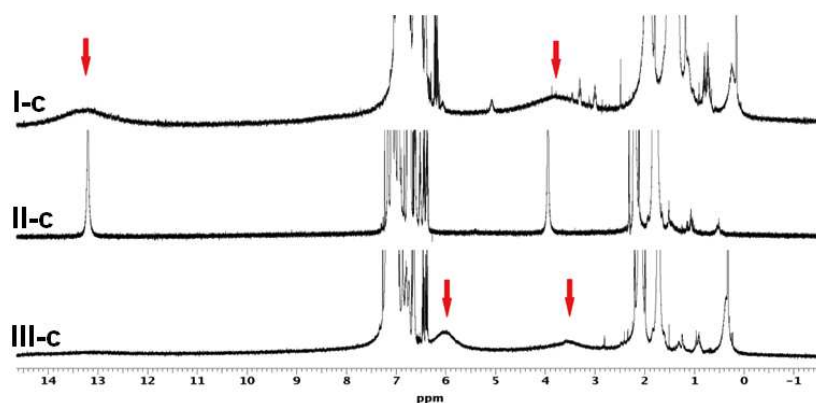
ban eltávolítható volt a DABCO és a víz is. Emiatt ennek a komplexnek a szárítását szobahőmérsékleten végeztük, vákuumban.

Ezután a borán-víz-DABCO komplexeket (**I-c**, **II-c**, **III-c**) újra oldottuk  $d_8$ -toluolban (rosszul oldódnak: 3-5 mg 0,75 ml-ben), majd  $^1\text{H}$  single-pulse DOSY és NOESY NMR mérésekkel meghatároztuk a szerkezetüket.<sup>10</sup> A mérések alapján 1:1:1 arányú borán-víz-DABCO komplex keletkezik (77. ábra), amelyben a bór centrumhoz Lewis-bázisként kapcsolódik a víz, és ehhez kapcsolódik a DABCO H-hídkötéssel. A boránok stabilak voltak N-tartalmú bázis jelenlétében, bomlástermék megjelenése nem volt detektálható.



77. ábra. A komplexek (**I-c**, **II-c**, **III-c**) szerkezete DABCO jelenlétében,  $d_8$ -toluolban

A mérések alapján a DABCO gyorsan cserél a víz két protonja között, ezért szobahőmérsékleten a protonok csak egyetlen jelet adnak, **I-c** és **II-c** esetében ~8,5 ppm körül, **III-c** esetén ~5 ppm körül. Ha  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ -ra hűtjük a komplexek  $d_8$ -toluolos oldatát, akkor lelassul a DABCO cseréje, és szétválik a víz két protonjának jele, amelyek az **I-c** és **II-c** komplex esetén 14 és 4 ppm-nél, **III-c** esetén ~6 és 3,5 ppm-nél jelennek meg. A DABCO-hoz kapcsolódó proton jelének eltolódása nagyobb (78. ábra).



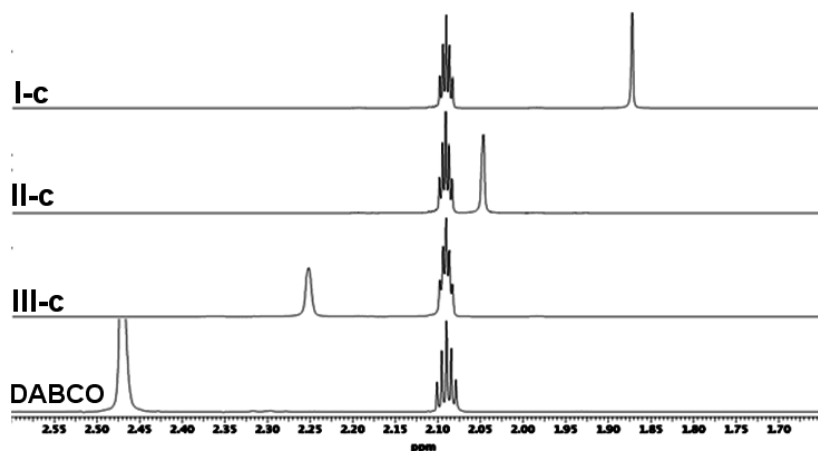
78. ábra. A borán-víz-DABCO komplexek (**I-c**, **II-c**, **III-c**)  $^1\text{H}$ -NMR spektruma  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ -on. A vörös nyilak mutatják a víz protonjainak jeleit.

Az FLP katalizátor hatékony működéséhez elengedhetetlen a szabad borán jelenléte, hiszen az végzi a hidrogén aktiválását, víz és erős bázis jelenlétében pedig akkor jelenhet meg szabad borán az oldatban, ha a borán-víz-bázis komplex képződése reverzibilis. Ezért a komplexek szerkezetének meghatározása után elkezdtek vizsgálni azok stabilitását. A borán-víz-DABCO komplexek (**I-c**, **II-c**, **III-c**)  $d_8$ -toluolos oldatát  $45\text{ }^\circ\text{C}$ -ra melegítettük. Az ezen a hőmérsékleten

<sup>10</sup> Az NMR méréseket Szabó Márk végezte.

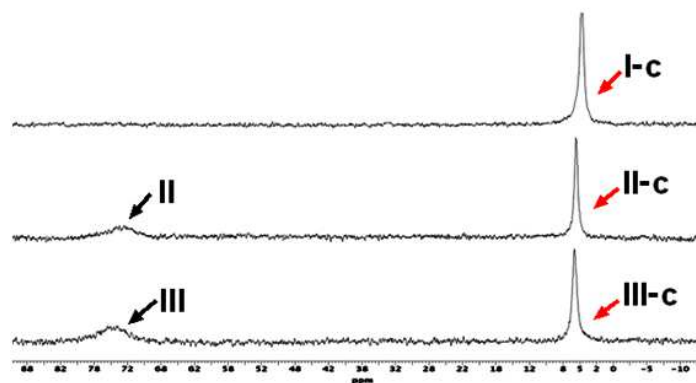


mért  $^1\text{H}$  NMR spektrumon (79. ábra) látható, hogy a komplexált DABCO jele a szabad vegülethez képest eltolódik annak függvényében, hogy mennyire erős komplexet képez a boránnal a vízben keresztül.



79. ábra. A borán-víz-DABCO komplexek  $^1\text{H}$ -NMR spektruma 45 °C-on

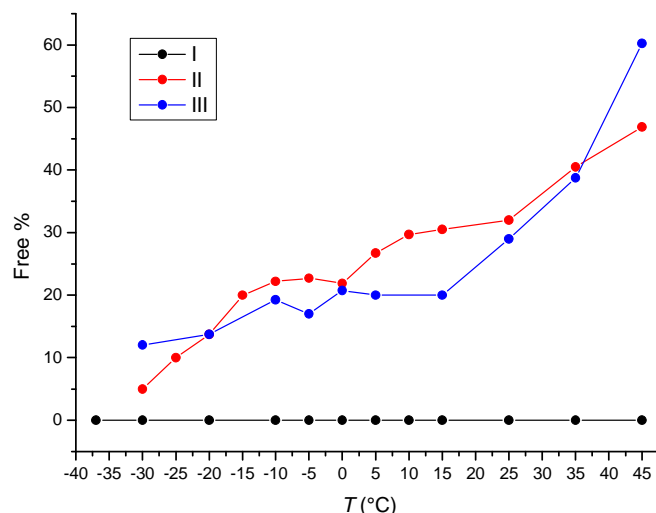
A 79. ábrán látható  $^1\text{H}$  NMR spektrum alapján az **I** borán képi a legerősebb komplexet, és utána csökkenő sorrendben **II** és **III**. Ez párhuzamba állítható a Gutmann-Beckett mérések eredményével: míg a ciklikus voltammetriás mérések során a **III** borán volt a legelektronhiányosabb Lewis-sav, a Gutmann-Beckett mérések alapján az képi a leggyengébb komplexet (2. táblázat).



80. ábra. A borán-víz-DABCO komplexek (**I-c**, **II-c**, **III-c**)  $^{10}\text{B}$ -NMR spektruma 45 °C-on; A vörös nyilak mutatják a komplexek jeleit, a feketék a szabad boránok jeleit.

Ugyanakkor megvizsgálva a 45 °C-os oldat  $^{10}\text{B}$ -NMR spektrumát, azt tapasztaltuk, hogy az **I** borán esetében csak komplexált forma volt jelen (az  $\text{sp}^3$ -as bóratom jele ~5 ppm körül található, 80. ábra), de **II** és **III** esetében volt szabad borán is az oldatban (az  $\text{sp}^2$ -es bóratom jele ~70 ppm-nél látható). A mérések alapján melegítés hatására a **II** és **III** boránok esetén a szabad borán mennyisége nő az oldatban.

Az  $^1\text{H}$ -NMR spektrumok segítségével meghatároztuk a szabad borán és a borán-víz-DABCO komplexek arányát különböző hőmérsékleteken (81. ábra).



**81. ábra.** A szabad borán aránya (%) az összes borán-jelhez képest a hőmérséklet függvényében.

A mért hőmérsékleten (45°C) a szabad boránok aránya már 40-60% közt volt. Ezzel párhuzamosan  $^1\text{H}$ -NOESY (EXSY) mérések alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy a szabad borán és a komplex között folyamatos a csere, vagyis egy egyensúlyi rendszerről beszélhetünk, amely melegítés hatására eltolódik a szabad borán képződése felé.

A továbbiakban 2D EXSY NMR mérésekkel vizsgáltuk kvantitatívan az egyensúlyi rendszer dinamikus viselkedését. Ezzel a módszerrel különböző hőmérsékleteken meghatároztuk a reakciósebességi együtthatókat ( $k$ ). A mérések alapján, bár a szabad **II** és **III** borán mennyisége hasonló, vagyis a komplexek stabilitási állandója hasonló, nagy különbség van a kinetikus viselkedésükben. A csere sebessége a szabad és komplexált borán között a **III** borán esetében majdnem hússzor nagyobb, mint a **II** borán esetén (11,0 és  $0,57\text{ s}^{-1}$  35°C-on, 3. táblázat).

T (°C)	Cseresebesség ( $\text{s}^{-1}$ )	
	II-c/II	III-c/III
5	-	0,445
15	0,158	1,21
25	0,333	4,09
30	0,478	-
35	0,566	11,0
45	-	15,4

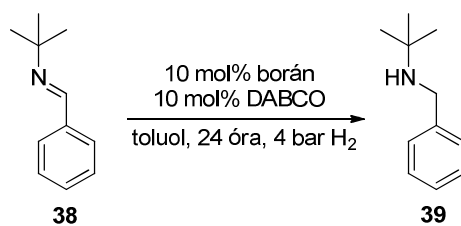
**3. táblázat.** A különböző hőmérsékleteken mért cseresebességek a komplexált (**II-c**, **III-c**) és szabad boránok (**II**, **III**) közt.

Ez az eredmény korrelál azzal, hogy a hidridicitás vizsgálatok alapján a klórok számának növekedésével nő a hátoldali feszültség mértéke a **III** borán esetén. Valahányszor létrejön a víz-komplex, a hátoldalon zsúfolódó klór-atomok közti van der Waals taszítás nem csupán gyengíti a komplexet, hanem kinetikai szempontból is destabilizálja, „szétlöki”. A növekvő hátoldali feszültség növeli a cseresebességet a szabad borán (**III**) és a vizes komplex között (**III-c**), ami miatt - bár a szabad **III** mennyisége a **II** boránhoz hasonló - a szabad **III** jobban hozzáférhető katalizátorrá válik a vizes közegben.

A fenti vizsgálatok eredményéből látszik, hogy a Lewis-savasság összetett jelenség, amelynek viselkedése szituációfüggő. A sztérikus finomhangolással elérhető szelektivitás az előoldali feszültség optimalizálásával, míg a hátoldali feszültség növelésével csökkenthető a vízkomplexek stabilitása, vagyis a víz inhibitor hatása. A mérések alapján nem csak a reverzibilissé tett víz-komplexek egyensúlyi állandója az egyetlen fontos paraméter. Az egyensúlyi folyamat cseresebessége legalább olyan meghatározó, hiszen egy gyengén kötő ligandum is lehet erős inhibitor, ha a disszociációja lassú.

#### 4.9. A víztolerancia kihasználása

Miután megvizsgáltuk az előállított boránok viselkedését vízzel szemben, vizsgáltuk a kémiai reaktivitásukat is hidrogénezési reakciókban. Az első tesztreakcióban inert körülmények közt, DABCO bázis jelenlétében redukáltuk 4 bar H<sub>2</sub> nyomáson *tert*-butilbenzaldimint (**38**) *tert*-butilbenzilaminná (**39**), szobahőmérsékleten és 80°C-on (4. táblázat).



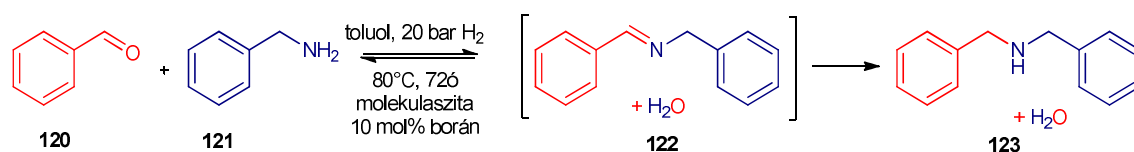
T (°C)	I	II	III
szobahőmérséklet	62%	21%	0%
80 °C	99%	99%	99%

4. táblázat. Konverziók különböző hőmérsékleteken.

Az eredmények alapján mind a három borán (**I**, **II**, **III**) alkalmas a hidrogén aktiválására, mivel 80°C-on 24 óra alatt mind a három esetben teljes volt a konverzió. Szobahőmérsékleten nagyobb volt a különbség a három borán reaktivitása között. A sorozatban a legerősebb Lewis-sav, az **I** borán esetén volt a legnagyobb a konverzió, azonos reakcióidő alatt, inert körülmények között. Ez az eredmény konzisztens a hidridicitás és Gutmann-Beckett mérések

eredményével (2. táblázat), hiszen ez a legerősebb Lewis-sav, vagyis a hidrogénmolekula hasítása gyorsan lejátsszódik.

A további tesztreakciókban benzaldehidből (**120**) és benzil-aminból (**121**) kiindulva, az *in situ* generált imin (**122**) redukcióját vizsgáltuk dibenzil-aminná (**123**). Ekkor a katalizátor jelenlétében iminképződés zajlik, vagyis a 10 mol% katalizátorhoz képest 10 ekvivalens víz keletkezik a redukciós lépés előtt. A redukzív aminálás során először molekulaszitát is alkalmaztunk a reakcióban, vízmegkötő szerként, hogy eltolja a szabad borán-víz komplex egyensúlyát a szabad borán képződésének irányába (5. táblázat).



T (°C)	t (ó)	B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	I	II	III
80 °C	72	0%	78%	99%	99%
80 °C	24	-	2%	10%	36%
55 °C	72	-	0%	0%	14%
80 °C <sup>[a]</sup>	72	-	-	44%	99%

5. táblázat. Konverzió értékek különböző körülmények közt. [a] molekulaszita nélkül.

Az előkísérletek alapján 20 bar H<sub>2</sub> nyomáson, 80 °C-on, 72 óra alatt teljes konverziót értünk el a **II** és **III** borán alkalmazásával, míg **I** esetén csak 78%-os konverziót kaptunk (5. táblázat, 1. sor). A konverziómérések során nem észleltük benzil-alkohol jelenlétét sem GC-MS-sel, sem <sup>1</sup>H-NMR-rel, így elmondható, hogy a boránok ilyen körülmények közt szelektíven redukálják az imin funkciót karbonilvegyületek jelenlétében.

A víz jelenléte nagy hatással volt a katalizátorok teljesítményére: a reakcióidő megnőtt, és megfordult a katalizátorok hatékonysága. Ez érthető, figyelembe véve a korábbi kísérletek eredményeit (83 és 84. ábra), ahol **I** borán képezte a legstabilabb vízkomplexet. A víz jelenléte csökkenti a stabilabb vízkomplexet képező katalizátorok reaktivitását, emiatt a 24 órás mintavétel alapján a **III** borán tűnik a leghatékonyabb katalizátornak (5. táblázat, 2. sor). A víz jelenléte, és **III** zsúfoltsága magyarázza a hosszú reakcióidőt. Azt is érdemes megemlíteni, hogy ebben a reakcióban nem használtunk DABCO bázist, vagyis a sikeres reakcióhoz elég volt katalizátorként a Lewis-sav, mert a bázis szerepét a képződő imin, vagy a terméként keletkező amin töltötte be.

Ugyanebben a tesztreakcióban azt tapasztaltuk, hogy a **III** borán alacsonyabb hőmérsékleteken is képes a redukzív aminálásra (55°C, 14%), míg ezen a hőmérsékleten az **I** és **II** esetén nem tapasztaltunk konverziót (5. táblázat, 3. sor). Elvégeztük a kísérletet vízmegkötő szer

nélkül, és azt tapasztaltuk, hogy a **II** és **III** molekulaszita nélkül is aktív, és **III** ebben az esetben is reaktívabb, mert ugyanannyi idő alatt **III** boránnal teljes konverziót értünk el, míg **II** boránnal csak 44%-os konverziót (5. táblázat, 4. sor). Az előkísérletek során megállapítottuk, hogy a **III** borán a leghatékonyabb katalizátor a redukív amináláshoz, ahogy azt a víz komplexálódásának vizsgálatai is alátámasztják (79. és 80. ábra).

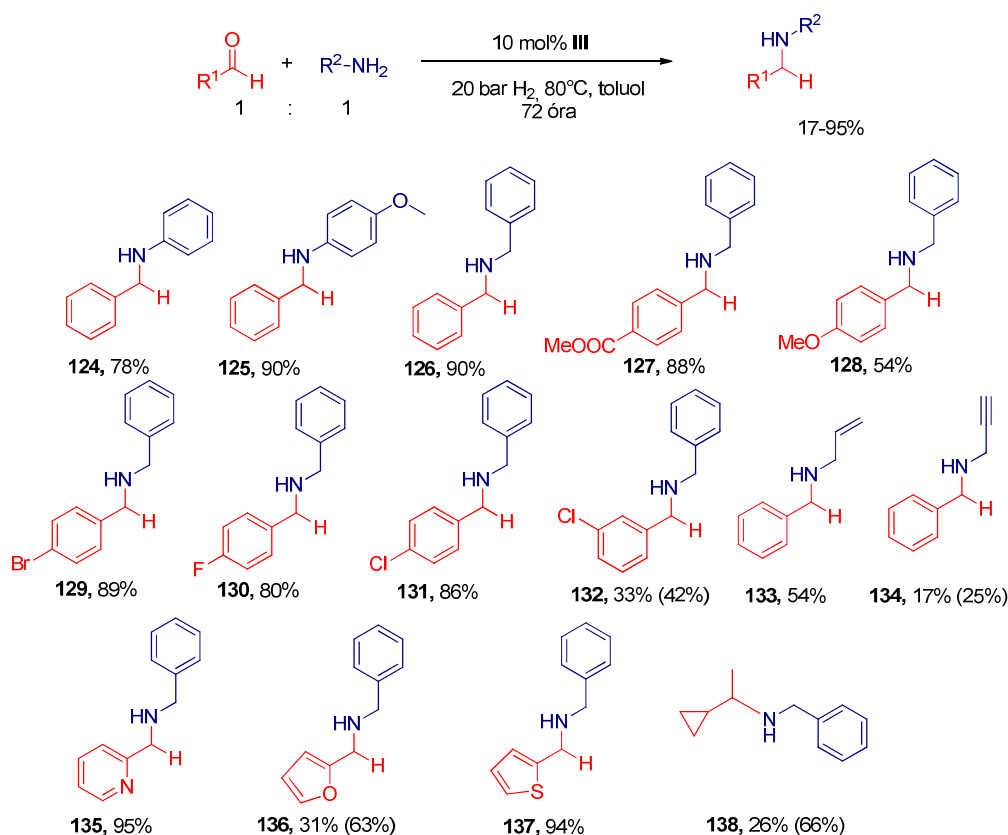
A továbbiakban kísérleteket végeztünk annak érdekében, hogy tanulmányozzuk **III** szelektivitását, reaktivitását, illetve korlátait. A körülmények optimalizálása során a 20 bar H<sub>2</sub> nyomás és a 80°C-os hőmérséklet bizonyult a legjobbnak, mert azt tapasztaltuk, hogy alacsonyabb hőmérséklet és nyomás mellett növekszik a reakcióidő. A tesztreakciót számos oldószerben elvégeztük, a mért konverziók (GC-MS integrálok alapján) a 6. táblázatban láthatóak.

	Oldószer	Konverzió <sup>(a)</sup>
1	benzol	99%
2	toluol	99%
3	tetrahidrofurán	0%
4	2-metiltetrahidrofurán	95%
5	metil- <i>terc</i> -butil éter	60%
6	etil-acetát	13%
7	1,3-difluorbenzol	99%
8	$\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluortoluol <sup>(b)</sup>	99%

**6 táblázat.** Oldószer vizsgálat. (a) benzaldehid mennyisége alapján, (b) az oldószer részben elbomlott

Megfigyeléseink alapján az oxigéntartalmú oldószerekben (6. táblázat, 3. és 5-6. sor) alacsonyabb a konverzió, kivéve a sztérikusan zsúfolt 2-metiltetrahidrofuránt (6. táblázat, 4. sor), így ez alternatíva lehet polárisabb vegyületek reakciója esetében. Az aprotikus oldószerek (6. táblázat, 1-2. sor) bizonyultak a legjobbnak, amelyek közül a toluolt választottuk könnyű hozzáférhetősége miatt. Az 1,3-difluorbenzol (6. táblázat, 7. sor) megfelelő oldószernek bizonyult, azonban a trifluortoluol (6. táblázat, 8. sor) esetében az oldószer bomlását tapasztaltuk.

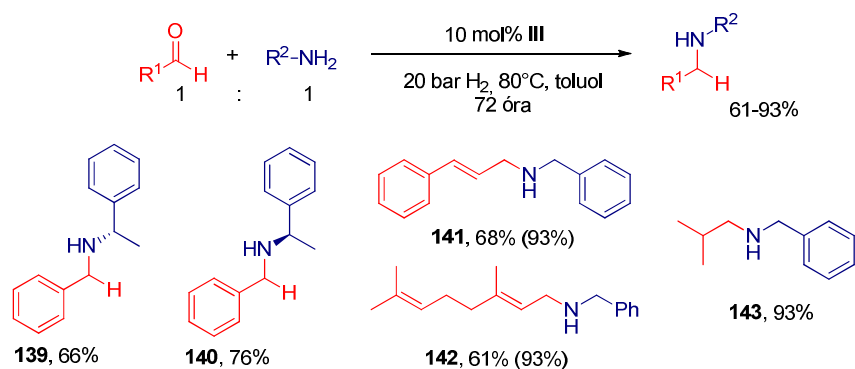
Az optimalizálás után számos karbonilvegyületet sikerült FLP katalizált redukív aminálás során szelektíven aminná alakítani. Karbonilvegyületek redukcióját egy esetben sem figyeltük meg. Ahogy az alábbi 82. ábrán is látszik, a **III** katalizátor számos alifás- és aromás-amin jelenlétében képes a hidrogén aktiválására, vagyis a jelenlévő N-tartalmú Lewis-bázisok nem viselkednek irreverzibilis katalizátorméregként, víz jelenlétében sem.



**82. ábra.** A redukzív aminálás során kapott vegyületek izolált termelése. Zárójelben van feltüntetve a konverzió, amennyiben nem érte el a 99%-ot 72 óra alatt.

A **III** borán számos funkciós csoportot tolerált a reakciók során, köztük az észter (**127**), éter (**125**, **128**) és heteroaromás csoportokat (**135-137**). Jó kemoszelektivitást mutatott olyan vegyületek esetén is - például a halogén- (bróm (**129**), fluor (**130**), klór (**131**, **132**)) és ciklopropil csoport (**138**), valamint a kettős (**133**) és hármas kötés (**134**) -, amelyek érzékenyek a katalitikus redukcióra.

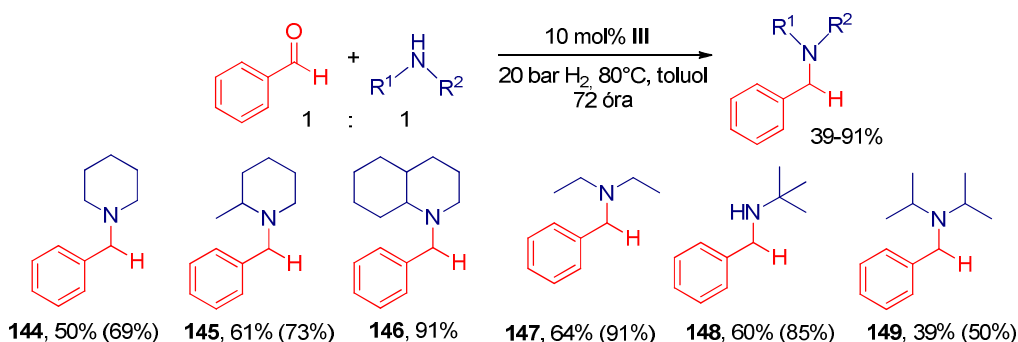
A **III** katalizátor sokoldalúságát mutatja, hogy királis szekunder aminok, például 1-feniletill vegyületek (**139**, **140**) reakciója során csak elhanyagolható mértékű racemizációt tapasztaltunk (83. ábra).



**83. ábra.** A redukzív aminálás során kapott vegyületek izolált termelése. Zárójelben van feltüntetve a konverzió, amennyiben nem érte el a 99%-ot 72 óra alatt.

A borán zsúfoltsága – ahogy az várható – hatással van a redukciók kimenetelére, például a fahéjaldehid (87. ábra, **141**) kemoszelektíven redukálható allil-amin származékká, miközben a kettős kötés nem telítődik. Emellett a citronellal és benzil-amin reakciója során keletkező amin (**142**) esetében sem telítődik a kettős kötés, vagyis az aktivált és nem aktivált kettős kötést is jól tolerálja a katalizátor. A citronellal mellett egy másik alifás aldehid, izobutiraldehid reakcióját is vizsgáltuk benzil-aminnal (**143**), és ebben az esetben is magas izolált termelést értünk el.

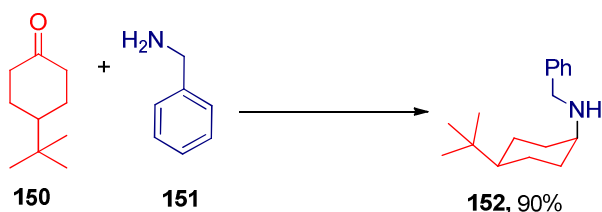
A **III** katalizátor nemcsak primer aminok esetében volt alkalmazható, hanem szekunder aminok esetén is, például piperidin (**144**) és 2-metilpiperidin (**145**) felhasználásával közepes, dekahidrokinolin (**146**) használatával kiváló termelést értünk el (84. ábra).



**84. ábra.** A redukzív aminálás során kapott vegyületek izolált termelése. Zárójelben van feltüntetve a konverzió, amennyiben nem érte el a 99%-ot 72 óra alatt.

A **III** boránnal sikerült zsúfolt aminok – *terc*-butil-amin (**148**), diizopropil-amin (**149**) - redukzív aminálását is végrehajtani (84. ábra), azonban a reakció lassabban játszódott le, így ezekben az esetekben 72 óra alatt nem volt teljes a konverzió.

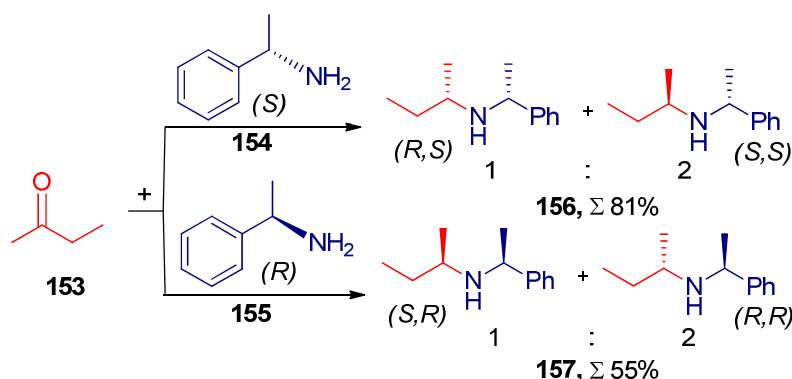
A 4-*t*Bu-ciklohexanon (**150**) és benzil-amin (**151**) reakciója során (85. ábra) szelektíven *cis*-amino (**152**) származék keletkezett, mert az átmenetileg képződött zsúfolt borohidrid csak ekvatoriális irányból közeledve fért hozzá az iminhez a redukció során.



**85. ábra.** A 4-*terc*-butil-ciklohexanon (**150**) reakciója benzil-ammal (**151**), illetve allil-ammal (**152**).  
Körülmények: 10 mol% **III**, 80°C, toluol, 72 óra, 20 bar H<sub>2</sub>.

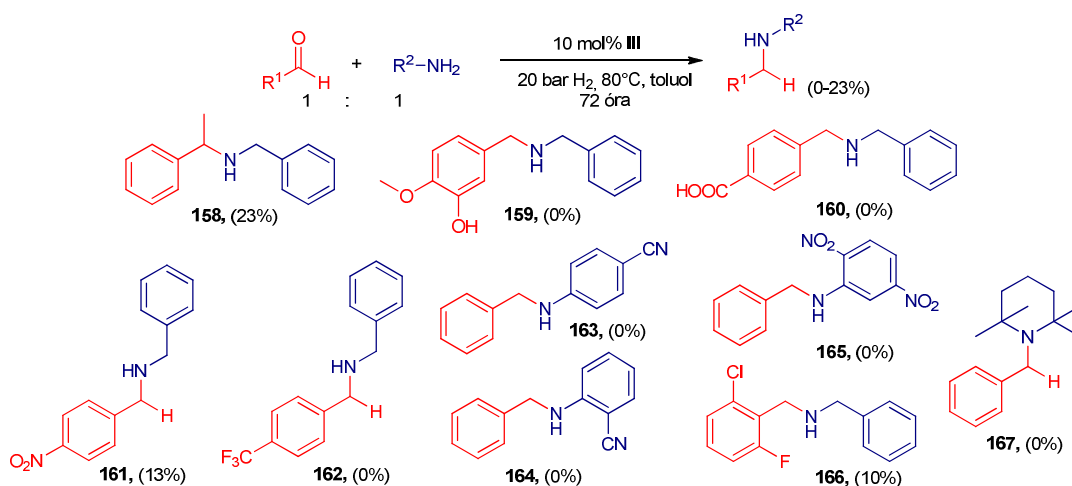
Metil-etil-ketonnal (**153**, 86. ábra) és enantiomertiszta 1-feniletill-ammal (**154**, **155**) is megkíséreltük a redukzív aminálást, mivel ketonok esetén új kiralitáscentrum építhető a molekulába az aminálás során. Ezzel a példával azt szerettük volna vizsgálni, hogy a borán

szterikus zsúfoltságát kihasználva el tudunk-e érni valamilyen diasztereoselektivitást. Bár az etil- és metil csoportok mérete között nincs nagy különbség, a termékelegy feldolgozása során az  $^1\text{H-NMR}$  spektrum alapján 2:1 diasztereomer arányt tapasztaltunk **156** és **157** esetén is.



**86. ábra.** Etil-metil-keton (**153**) reakciója *S*- és *R*-feniletánaminnal (**154**, **155**). Körülmények: 10 mol% **III**, 80°C, toluol, 20 bar  $\text{H}_2$ . A konverziók mindkét esetben azonosak voltak (96%), az izolált termelés 81% és 55%.

Az aromás ketonokkal való reakció (például metil-fenil-keton, **158**) esetén számos mellékreakciót, és alacsony termelést tapasztaltunk (87. ábra). Az izovanillin (**159**) és 4-karboxibenzaldehyd (**160**) esetében oldhatósági problémákba ütköztünk. A katalizátor nem alkalmazható olyan aminok és karbonilvegyületek esetében, amelyek nem oldódnak apoláris oldószerben, és 2-metiltetrahydrofuranban sem. Ilyen vegyületek esetén nem tapasztaltunk redukatív aminálást, bár az imin képződés kismértékben kimutatható volt.



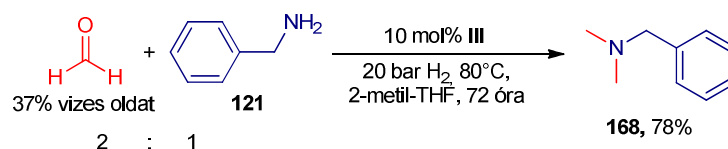
**87. ábra:** A redukatív aminálás során kapott vegyületek konverziója

A legtöbb esetben kiváló konverziót tapasztaltunk, azonban elektronszívó csoportokat, például nitro (**161**, **165**),  $\text{CF}_3$ - (**162**), CN csoportokat (**163**, **164**) tartalmazó iminek redukciója nagyon kis konverzióval, vagy egyáltalán nem játszódott le (87. ábra). GC-MS vizsgálatok alapján az imin képződése még végbement, de az imin nem redukálódott. Egy másik limitáló tényező, ha az aromás gyűrű *ortho*-helyzetben funkciós csoportot tartalmaz (**166**), ez valószí-



núleg a térbeli taszítás miatt okoz alacsony konverziót. Nagyon zsúfolt aminok, például 2,2,6,6-tetrametilpiperidin (**167**) esetén pedig már az imin képződés sem játszódik le.

A fenti redukív aminálásos reakciókban csak az imin kialakulásakor keletkező víz volt jelen a reakciókban, ami a boránhoz képest tízszeres feleslegben volt. Elvégeztünk egy olyan kísérletet, amelyben nagyobb mennyiségű víz volt jelen: benzil-amin (**121**) dimetilezését 37%-os vizes formaldehid oldat segítségével, 2-metil-tetrahydrofuran oldószerben (88. ábra).



**88. ábra:** A benzil-amin reakciója 37%-os vizes formaldehid oldattal

Ebben a reakcióban már 60 ekvivalens víz volt jelen **III**-hoz képest, és a vizes fázis a reakció végén elkülönült a szerves fázistól. Ebben az esetben is 99%-os konverziót kaptunk, és 78%-os termeléssel sikerült izolálni a dimetil-benzil-amint (**168**), vagyis **III** akár nagy mennyiségű víz jelenlétében is működőképes.

## 5. Összefoglalás

Kísérleteink során előállítottunk tizenhét olyan  $BX_2Y$  összetételű boránt, amelyekben szisztematikusan lecseréltük a *meta*- és *para*-helyzetű H-atomokat klór és fluor atomokra (**96-100**), hogy sztérikus tulajdonságaik hasonlóak, de elektronikus tulajdonságaik különbözőek legyenek. Vizsgáltuk az előállított boránok Lewis-saverősségét és kémiai reaktivitását.

A tapasztalatok alapján a Gutmann-Beckett eljárás zsúfolt boránok esetén nem alkalmas arra, hogy összefüggést állapítsunk meg a saverősség és a hidrogénezési kapacitás között. Ezzel szemben a számolt hidridicitás értékek alkalmasak arra, hogy megbecsüljük a Lewis-savasságot és a reaktivitást. Általános trendként elmondható, hogy a H/F csere *meta*-helyzetben növeli a Lewis-savasságot, azonban a H/Cl csere nagy kiterjedésű, zsúfolt aromás gyűrűn elhanyagolható hatást fejt ki. Ez a megfigyelés a későbbiekben hasznos lehet más FLP katalizátorok fejlesztésekor.

Vizsgálataink során bizonyítottuk, hogy lehetséges olyan Lewis-savak előállítása (nem szimmetrikusan szubsztituált boránok (**I**, **II**, **III**)), amelyek több savi erősséggel rendelkeznek. Ennek oka különleges szerkezeti felépítésük, amelyben a bór és az aromás gyűrűk által meghatározott sík alatt és felett elhelyezkedő ligandumok különbözősége miatt a belépő bázis már többféle környezetet érzékelhet.

A nem szimmetrikusan szubsztituált borán (**III**) piperidinnel képezett komplexeinek felhasználásával, alacsony hőmérsékletű NMR-mérések és elméleti kémiai számítások segítségével azonosítottuk a különböző konformációjú komplexeket. A  $^{10}B$  NMR spektrumok alapján az egyes datív komplexekben a bór atomok elektronsűrűsége közt kismértékű különbség fedezhető fel, vagyis a **III** borán többféle Lewis-saverősséggel rendelkezik.

A szisztematikus finomhangolás során felfedeztük, hogy a hátoldali feszültség fontos tervezési elem a bór-nitrogén alapú FLP katalizátorok fejlesztéséhez, legfőképpen a víztolerancia eléréséhez. A Lewis-sav megnövekedett hátoldali feszültsége gyengíti, és reverzibilissé teszi a kialakuló borán-víz datív kötést, így megvalósulhat a kívánt hidrogén-aktiválás.

Az ezzel összefüggő reaktivitást vizsgálva kiterjesztettük az FLP-k kémiai alkalmazhatósági körét. A szerkezetileg finomhangolt Lewis-sav (**III**) előnyeit karbonilvegyületek redukzív aminálási reakcióival demonstráltuk, amely az FLP kémia szempontjából újfajta, általánosan használható fémmentes eljárás széleskörű kemoszelektivitással.

## 6. Summary

During our experiments we synthesized seventeen  $BX_2Y$  boranes, by exchanging H atoms in *meta*- and *para*-positions with chlorine and fluorine atoms to have their steric properties similar but to change their electronic properties. We analysed the Lewis acidity strength and chemical reactivity of the produced boranes.

It was observed that in case of sterically hindered boranes, the Gutmann-Becket method is inapt to have connection established between acidity strength and capacity of hydrogenation. But the calculated hydride ion affinity rate is suitable to estimate Lewis acidity and reactivity. As a general principle the H/F exchange in *meta*-position increases Lewis acidity, however the H/Cl exchange on a sterically hindered aromatic ring has negligible effect. This information can be useful in the development of other FLP catalysts

Our researches demonstrated that it is possible to produce Lewis acids which have variable acidity strength (non-symmetrically substituted boranes). Due to their unique structure, the incoming base can sense different environments because of the differences between the ligands positioned below and above a plain defined by the boron and the aromatic rings.

Complexes with different conformation were identified by using their non-systematically substituted borane **III**:piperidine complexes to perform low temperature  $^{19}F$  NMR measurements and to carry out theoretical chemical calculations. According to the  $^{10}B$  NMR spectra, in some dative complexes a slight difference can be discovered amidst the electron density of boron; that is the borane **III** has variable Lewis acidity strength.

In the course of systematic fine-tuning it has been discovered that the back strain is an important element to consider when developing boron-nitrogen based FLP catalysts, especially to achieve water tolerance. The increased back strain of the Lewis acid weakens the formulating borane-water dative bond and makes it reversible.

Examining the reactivity related to the increased back strain we extended the chemical applicability of the FLPs. The benefits of the structurally fine-tuned Lewis acid **III** were demonstrated by reductive amination reactions of carbonyl compounds. These reactions are new methods in terms of FLP chemistry; they have a wide range of chemo-selectivity and can be generally used as metal-free processes.

## 7. Kísérleti rész

### 7.1. Anyagok és módszerek

A víz- és nedvesség-érzékeny vegyületeket és reakciókat kétsoros vákuum-line segítségével kezeltem nitrogén atmoszféra alatt, 130°C -on kihevített Schlenk-lombikokban, frissen desztillált és szárított oldószerek felhasználásával. A kiindulási anyagok kimérése, a reakciók összeállítása, és a termék preparálása részben gloveboxban zajlott nitrogén atmoszféra alatt.

Az NMR spektrumokat 300 MHz Varian Unity Inova készüléken ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) vettem fel. Az NMR-vizsgálatok és a  $^{10}\text{B}$ -NMR mérése 400 és 600 MHz Varian NMR System készülékeken zajlott. A proton és  $^{13}\text{C}$  spektrumok kémiai eltolódásának megadásához a deuterált oldószer saját jele szolgált referenciaként. ( $\text{C}_6\text{D}_6$ :  $^1\text{H}$   $\delta$  7,15,  $^{13}\text{C}$   $\delta$  128,62,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ :  $^1\text{H}$   $\delta$  5,32,  $^{13}\text{C}$   $\delta$  53,84,  $\text{C}_7\text{D}_8$ :  $^1\text{H}$   $\delta$  7,10,  $^{13}\text{C}$   $\delta$  20,38,  $\text{CDCl}_3$ :  $^1\text{H}$   $\delta$  7,26,  $^{13}\text{C}$   $\delta$  77,00,  $d_8$ -THF:  $^1\text{H}$   $\delta$  1,85, 3,76,  $^{13}\text{C}$   $\delta$  25,62, 67,97) A  $^{10}\text{B}$ ,  $^{19}\text{F}$  NMR spektrumok  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (0 ppm), illetve  $\text{CFCl}_3$  (0 ppm) külső standardhoz voltak normálva.

Csavaros tetejű, teflon-szilikon tömítésű NMR csöveket használtam (89. ábra), amelyek kifejezetten levegőre érzékeny anyagok mérésére készültek: hosszú mérések alatt, illetve lehűtve sem nedvesedik a minta.



89. ábra. Csavart kupakos NMR-cső

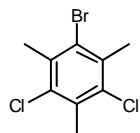
A pontos tömegeket (HR-MS) Thermo LTQ-FT Ultra (ESI- üzemmódban), vagy Waters GCT Premier (EI+ üzemmódban) tömegspektrométerrel mérték meg (a méréseket Dr. Drahos László végezte). Az olvadáspontokat OptiMelt MPA100 készüléken mértem. Az FT-IR spektrumokat Varian FTS 2000 (Scimitar Széria) spektrométerrel vettem fel. A GC-MS méréseket Shimadzu GC-MS-QP210ULTRA készülékkel végeztem (oszlop: ZB-5MSi, 30 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu\text{m}$ , EI+, Program: 80°C, 3 min, 15°C  $\text{min}^{-1}$ , 250°C, 2 min, Inj.: 250°C, Det.: 280°C).

Az összes oldószert a megfelelő szárítószerről (Na/benzofenon,  $\text{CaH}_2$ ) desztilláltam nitrogén atmoszféra alatt, használat előtt. A kereskedelmi forgalomban kapható aminokat KOH-ról, az allil-amint  $\text{CaCl}_2$ -ről desztilláltam, a szilárdakat hat órán át szárítottam vákuumban. A DABCO-t szublimációval tisztítottam. A trimetil-borátot Na-ról desztillálva tisztítottam a felhasználás előtt. A kereskedelembe nem kapható alapanyagokat a szakirodalom alapján állítottuk elő.

## 7.2. Boránok szintézise a Lewis-savasság méréshez

**2-bróm-4-klór-1,3,5-trimetilbenzol**<sup>79</sup> (101b) irodalmi eljárás alapján készült.

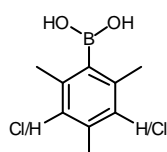
**2-bróm-4,6-diklór-1,3,5-trimetilbenzol** (101c). Triklórizocianursavat (3,30 g, 10,0 mmol)



adagolunk kis részletekben 2-bróm-4-klórmezitilén (1,20 g, 5,0 mmol), kloroform (10 ml) és perklórsav (70%, 0,40 ml) keverékéhez szobahőmérsékleten, és kevertetjük 24 órán keresztül. Amennyiben elfogyott a kiindulási anyag, reakció-

elegyet jeges vízre öntöttjük, majd extraháljuk 10% NaHCO<sub>3</sub>-al, míg az oldat pH-ja semleges nem lesz. A szerves fázist elválasztjuk, és a vizes fázist diklórmétánnal mossuk (3\*10 ml). Az összegyűjtött szerves fázisokat MgSO<sub>4</sub>-on szárítjuk, majd szűrjük, és szárazra pároljuk. A nyersterméket hexánnal mossuk. A termék fehér kristályos szilárd anyag. Termelés: 1,10 g (82%). O.p. 214-216°C. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 2,47 (s, 3H), 2,56 (s, 6H). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 134,6, 133,5, 132,9, 125,6, 22,5, 19,2. IR (ATR): ν= 673, 711, 958, 1361, 1550 cm<sup>-1</sup>. HRMS (EI+) *m/z*: [M<sup>+</sup>] számolt: 265,9265, mért: 265,9264.

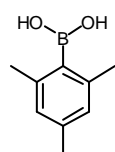
### 7.2.1 Boronsavak általános szintézise:



Egy ekv. (10 mmol) mezitilbromid és 5 ml THF keverékét csepegtetjük 1,2 ekv. (12 mmol, 0,30 g) aktivált Mg forgács és 10 ml THF elegyéhez, majd három órán át forraljuk. Ezután a reakcióelegyet -78°C-ra hűtjük, és hozzá-

adunk 2 ekv. (20 mmol, 2,0g) frissen desztillált trimetilborátot, majd kevertetés közben hagyjuk felmelegedni szobahőmérsékletre, és egy éjszakán át kevertetjük. A reakcióelegyet 0 °C-ra hűtött 2 ekv. (20 mmol, 20 ml) 1M HCl-oldatba csepegtetjük, majd az elegyet 2 órán át kevertetjük szobahőmérsékleten. A fázisokat elválasztjuk, majd a vizes fázist extraháljuk 3x10 ml dietil-éterrel. Az összegyűjtött szerves fázisokat telített sóoldattal mossuk, majd Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-on szárítjuk, szűrjük, és szárazra pároljuk. A nyersterméket hexánban szuszpendáljuk, leszűrjük üvegszűrőn, mossuk háromszor hexánnal, és a kapott sót vákuumban szárítjuk.

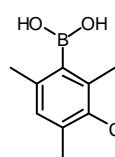
**(2,4,6-trimetilfenil)boronsav.**<sup>80</sup> Fehér szilárd anyag, termelés: 85%, mp.: 201-202°C, <sup>1</sup>H



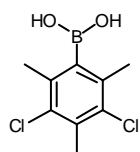
cm<sup>-1</sup>.

NMR (500 MHz, *d*<sub>6</sub>-DMSO) δ 8,00 (s, 2H), 6,74 (s, 2H), 2,24 (s, 6H), 2,21 (s, 3H). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, *d*<sub>6</sub>-DMSO) δ 138,5, 136,1, 126,4, 21,8, 20,7. <sup>11</sup>B NMR (160 MHz, *d*<sub>6</sub>-DMSO) δ 27,9 ppm. IR: ν<sub>max</sub>= 646, 828, 1016, 1094, 1335, 1602, 3279

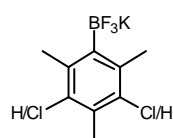
**(3-klór-2,4,6-trimetilfenil)boronsav.**<sup>81</sup> Fehér szilárd anyag, termelés: 91%. O.p.: 155-156 °C, <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, *d*<sub>6</sub>-DMSO) δ 8,19 (s, 2H), 6,94 (s, 2H), 2,30 (s, 3H), 2,28 (s, 3H), 2,22 (s, 3H). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, *d*<sub>6</sub>-DMSO) δ 136,6, 135,7, 134,1, 130,6, 129,1, 21,3, 20,6, 20,20. <sup>11</sup>B NMR (160 MHz, *d*<sub>6</sub>-DMSO) δ 32,8. IR (ATR): ν= 607, 815, 967, 1042, 1133, 1322, 1602, 3265 cm<sup>-1</sup>. HRMS (ESI-) *m/z*: [M-H]<sup>-</sup> számolt 197,0542, mért: 197,0558.



**(3,5-diklór-2,4,6-trimetilfenil)boronsav.** Ez esetben Mg forgács helyett 1,2 ekv. (12 mmol, 5 ml, 2,54M) *n*-BuLi hexános oldatával aktiváljuk a brómbenzolt (-78°C, 4 óra). A termék sárga szilárd anyag, termelés: 72%. O.p.: 187-192°C. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, *d*<sub>6</sub>-DMSO) δ 8,38 (s, 2H), 2,45 (s, 3H), 2,30 (s, 6H). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, *d*<sub>6</sub>-DMSO) δ 134,4, 132,1, 131,8, 20,7, 18,4. <sup>11</sup>B NMR (160 MHz, *d*<sub>6</sub>-DMSO) δ 25,5 ppm. IR (ATR): ν= 666, 802, 965, 1140, 1309, 3241 cm<sup>-1</sup>. HRMS (ESI-) *m/z*: [M-H]<sup>-</sup> számolt 231,0153, mért: 231,0163.

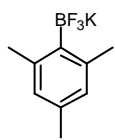


## 7.2.2. Kálium aril-trifluorborát sók általános szintézise

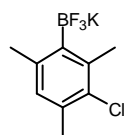


Polietilén lombikban feloldunk 1 ekv. boronsavat (10 mmol) 15 ml metanolban, majd hozzáadunk 4 ekv. (40 mmol, 3,12g) KHF<sub>2</sub>-t feloldva 10 ml desztillált vízben. A kapott szuszpenziót egy éjszakán át kevertetjük, majd másnap hozzáadunk 200 ml acetont, dekantáljuk a folyadékfázist, és szárazra pároljuk. A kapott fehér szilárd anyagot újra feloldjuk 200 ml acetonban, és szárazra pároljuk. Ezt a folyamatot háromszor ismételtük. A visszamaradt anyagot szuszpendáljuk 20 ml hexánban, szűrjük üveg-szűrőn, és mossuk hexánnal (3\*10 ml). A kapott fehér sót vákuum exikátorban szárítjuk foszfor(V)-oxidon egy éjszakán át.

**Kálium (2,4,6-trimetilfenil)trifluorborát (102a).**<sup>82</sup> Fehér szilárd anyag, termelés: 89%, O.p.: 300°C felett. <sup>1</sup>H NMR (250 MHz, *d*<sub>6</sub>-DMSO) δ 6,50 (s, 2H), 2,26 (s, 6H), 2,10 (s, 3H). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, *d*<sub>6</sub>-DMSO) δ 140,9, 132,5, 127,3, 23,2, 20,6. <sup>19</sup>F NMR (235 MHz, *d*<sub>6</sub>-DMSO) δ -129,3 (m, 3F). <sup>11</sup>B NMR (160 MHz, *d*<sub>6</sub>-DMSO) δ 2,0 ppm.

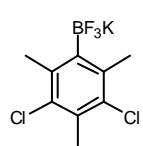


**Kálium (3-klór-2,4,6-trimetilfenil)trifluorborát (102b).** Fehér szilárd anyag, termelés: 92%, O.p.: 295-296°C. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, *d*<sub>6</sub>-DMSO) δ 6,68 (s, 1H), 2,38 (s, 3H), 2,27 (s, 3H), 2,20 (s, 3H), <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, *d*<sub>6</sub>-DMSO) δ 139,0, 138,4, 130,8, 129,6, 22,9, 20,4, 19,5. <sup>19</sup>F NMR (235 MHz, *d*<sub>6</sub>-DMSO) δ -129,2 (m, 3F).



$^{11}\text{B}$  NMR (160 MHz,  $d_6$ -DMSO)  $\delta$  1,51 ppm. IR (ATR):  $\nu$ = 633, 764, 854, 945, 1159, 1446, 1595  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (ESI-)  $m/z$ :  $[\text{M}-\text{H}]^-$  számolt 231,0153, mért: 231,0163. HRMS (ESI)  $m/z$ :  $[\text{M}]^-$  számolt 220,0440, mért: 220,0432.

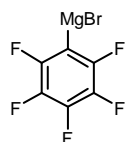
**Kálium (3,5-diklór-2,4,6-trimetilfenil)trifluorborát (102c).** Fehér szilárd anyag, termelés:



91%. O.p.: 300°C felett,  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $d_6$ -DMSO)  $\delta$  2,40-2,41 (m, 9H),  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $d_6$ -DMSO)  $\delta$  137,2, 129,1, 19,90, 18,8.  $^{19}\text{F}$  NMR (235 MHz,  $d_6$ -DMSO)  $\delta$  -128,4--128,7 (m, 3F).  $^{11}\text{B}$  NMR (160 MHz,  $d_6$ -DMSO)  $\delta$  1,51. IR:  $\nu_{\text{max}}$ = 601, 704, 906, 1159, 1361, 1446  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (ESI)  $m/z$ :  $[\text{M}]^-$  számolt 254,0050, mért: 254,0046.

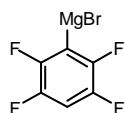
### 7.2.3. Grignard reagensek előállítása

**(Perfluorfenil)magnézium bromid (104d).** 2,5 ekv. (25 mmol, 6,1g) perfluorbrómbenzol



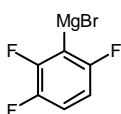
(103d) és 10 ml dietil-éter keverékét csepegtetjük 3 ekv. (30 mmol, 730 mg) aktivált magnézium forgács és 15 ml éter keverékéhez, majd az elegyet 2 órán keresztül forraljuk.

**(2,3,5,6-tetrafluorfenil)magnézium bromid. (104c)** 2,25 ekv. (22,5 mmol, 550 mg) aktivált



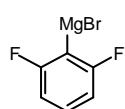
magnézium forgács, 2,5 ekv. (25 mmol, 1,9g) 2-klórpropán és 15 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  felhasználásával készült  $i\text{PrMgCl}$ -ot csepegtetünk 2,25 ekv. (22,5 mmol, 5,1g) (2,3,5,6-tetrafluorfenil)brómbenzol (103c) és 50 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  oldatához 0°C-on, majd ezen a hőmérsékleten kevertetjük 2 órát.

**(2,3,6-trifluorfenil)magnézium bromid (104b)** 2,25 ekv. (22,5 mmol, 550 mg) aktivált



magnézium forgács, 2,5 ekv. (25 mmol, 1,9g) 2-klórpropán és 15 ml THF felhasználásával készült  $i\text{PrMgCl}$ -ot csepegtetünk 2,25 ekv. (22,5 mmol, 4,7g) (2,3,6-trifluorfenil)brómbenzol (103b) és 50 ml THF keverékéhez 0°C-on, majd ezen a hőmérsékleten kevertetjük 2 órát.

**(2,6-difluorfenil)magnézium bromid (104a).** 2,25 ekv. (22,5 mmol, 4,4g) (2,6-difluor-



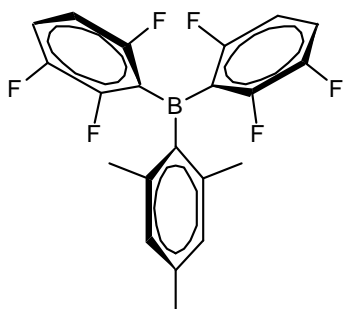
fenil)brómbenzol (103a) feloldunk 30 ml THF-ben, lehütjük -78°C-ra, majd hozzácsepegtetünk 2,4 ekv. turbó Grignard ( $i\text{PrMgCl} \cdot \text{LiCl}$  komplex) oldatot, és ezen a hőmérsékleten kevertetjük az elegyet 2 órán keresztül.

#### 7.2.4. Triaril boránok általános szintézise

2.25 ekv. Grignard reagenst lehűtünk 0°C-ra, majd kanula segítségével hozzácepegetjük 1 ekv. megfelelő aril-BF<sub>3</sub>K só és 25 ml Et<sub>2</sub>O vagy THF keverékéhez 0°C-on. A kapott elegyet hagyjuk felmelegedni szobahőmérsékletre, és egy éjszakán át kevertetjük. Másnap az elegyet szárazra pároljuk inert körülmények között, majd vákuumban szárítjuk 80°C-on egy órán át. A maradékot 50 ml toluolban szuszpendáljuk, szűrjük inert szűrőn, majd mossuk 3\*20 ml toluollal. Az anyalúgot szárazra pároljuk, a visszamaradt nyersterméket hexánban szuszpendáljuk, szűrjük, majd mossuk hexánnal (3\*10 ml), majd vákuumban szárítjuk.

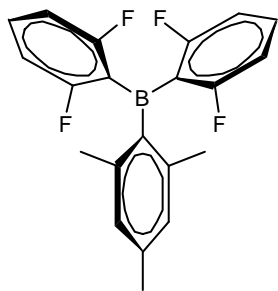
A (2,4,6-trimetilfenil)bisz-(pentafluorfenil)borán (**96d**)<sup>61</sup>, (2,4,6-trimetilfenil)bisz-(2,3,5,6-tetrafluorfenil)borán (**96c**)<sup>61</sup>, (2,6-diklórfenil)bisz-(2,3,5,6-tetrafluorfenil)borán (**99c**),<sup>67</sup> (2,3,6-triklórfenil)bisz-(2,3,5,6-tetrafluorfenil)borán (**100c**),<sup>67</sup> (2,3,6-triklórfenil)bisz-(2,3,6-trifluorfenil)borán (**100b**),<sup>67</sup> és (2,6-diklórfenil)bisz-(2,3,6-trifluorfenil)borán (**99b**)<sup>67</sup> előállítása irodalom alapján történt.

**(2,4,6-trimetilfenil)bisz-(2,5,6-trifluorfenil)borán (96b).** Fehér szilárd anyag, termelés:



31%. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ 6,68 (s, 2H), 6,48 (qd, *J*= 9,2, 5,2 Hz, 2H), 6,15 (dd, *J*= 2,8, 1,7 Hz, 2H), 2,14 (s, 6H), 2,11 (s, 3H), <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ 160,4 (ddd, *J*= 246, 8,9, 2,3 Hz), 152,6 (dt *J*= 252, 12 Hz), 147,8 (dd, *J*= 246, 14,9, 3,6 Hz), 141,4, 140,1, 138,6, 129,0, 122,1 (ddd, *J*= 19,6, 11,0, 2,0 Hz), 121,7, 112,0 (ddd, *J*= 27,5, 5,6, 4,1 Hz) 22,9, 21,8. <sup>19</sup>F NMR (377 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ -104,46 – -105,28 (m, 2F), -124,34 (dd, *J*= 22,1, 8,9 Hz, 2F), -142,14 – -143,21 (m, 2F). <sup>11</sup>B NMR (128 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ 70,3 ppm. IR: *v*<sub>max</sub>= 821, 984, 1221, 1459, 1634 cm<sup>-1</sup>. HRMS (ESI-) *m/z*: [M+Br]<sup>-</sup> számolt 471,0354, mért: 471,0364.

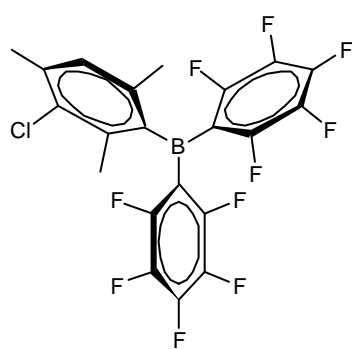
**(2,4,6-trimetilfenil)bisz-(2,6-difluorfenil)borán (96a).** Fehér szilárd anyag, termelés: 46%.



<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ 6,77 – 6,63 (m, 4H), 6,49 – 6,37 (m, 4H), 2,25 (s, 6H), 2,13 (s, 3H). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ 165,9 (dd, *J*= 250, 12 Hz), 139,3, 138,4, 135,3 (t, *J*= 11 Hz), 135,0, 128,8, 112,1 (d, *J*= 26 Hz), 120,9, 22,9, 21,9. <sup>19</sup>F NMR (377 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ -99,0 (t, *J*= 6,8 Hz). <sup>11</sup>B NMR (128 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ 70,6 ppm. IR (ATR): *v*= 789, 984, 1218, 1439, 1614 cm<sup>-1</sup>. HRMS (ESI-) *m/z*: [M+Na]<sup>+</sup> számolt 379,1257, mért: 379,1260.



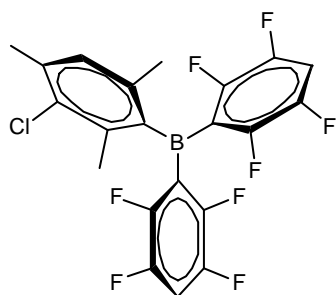
**(3-klór-2,4,6-trimetilfenil)bisz-(perfluorfenil)borán (97d).** Fehér szilárd anyag, termelés:



86%.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  6,63 (s, 2H), 2,23 (s, 3H), 2,20 (s, 3H), 1,88 (s, 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  149,0 (d,  $J= 247,0$  Hz), 145,4 (d,  $J= 267,3$  Hz), 142,2, 138,2 (d,  $J= 256,5$  Hz), 138,6, 136,5, 135,5, 135,2, 133,6, 131,4, 114,9, 22,1, 22,0, 21,4.  $^{19}\text{F}$  NMR (377 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  -129,0 (dt,  $J= 13,1, 6,3$  Hz, 4F), -143,9 – -144,5 (m, 2F), -160,8 (dd,  $J= 21,1, 13,8$  Hz, 4F).  $^{11}\text{B}$  NMR (128 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  68,6 ppm. IR (ATR):  $\nu= 685,$

809, 987, 1147, 1303, 1465, 1641  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (ESI-)  $m/z$ :  $[\text{M}+\text{Br}]^-$  számolt 576,9588, mért: 576,9588.

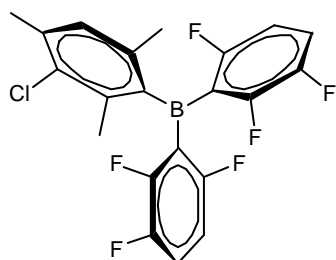
**(3-klór-2,4,6-trimetilfenil)bisz-(2,3,5,6-tetrafluorfenil)borán (97c).** Fehér szilárd anyag,



termelés: 68%.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  6,60 (s, 1H), 6,29 – 6,18 (m, 2H), 2,24 (s, 3H), 2,20 (s, 3H), 1,93 (s, 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  148,2 (d,  $J= 246,5$  Hz), 146,6 (d,  $J= 250,6$  Hz), 142,5, 138,5, 135,7, 135,4, 133,5, 131,3, 121,3, 111,6 (t,  $J= 22,7$  Hz), 22,0, 21,9, 21,4.  $^{19}\text{F}$  NMR (377 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  -129,4 – -130,3 (m, 4F), -137,4 – -138,2 (m, 4F).  $^{11}\text{B}$

NMR (128 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  69,1 ppm. IR (ATR):  $\nu= 685, 912, 1179, 1257, 1361, 1465$   $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (ESI-)  $m/z$ :  $[\text{M}+\text{Br}]^-$  számolt 539,9813, mért: 539,9825.

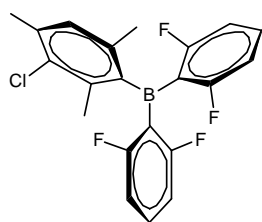
**(3-klór-2,4,6-trimetilfenil)bisz-(2,5,6-trifluorfenil)borán (97b).** Fehér szilárd anyag, terme-



lés: 40%.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  6,63 (s, 1H), 6,46 (qd,  $J= 9,2, 5,2$  Hz, 2H), 6,16 – 6,08 (m, 2H), 2,33 (s, 3H), 2,21 (s, 3H), 2,02 (s, 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  160,6 (dd,  $J= 249,8, 7,5$  Hz), 157,9 (dt,  $J= 253,5, 11,9$  Hz), 147,8 (ddd,  $J= 246,4, 14,9, 3,7$  Hz), 143,2, 137,7, 135,7, 135,4, 133,4, 131,2, 122,7 (ddd,  $J= 19,5, 11,1, 2,2$  Hz), 121,0, 112,1 (dt,  $J= 27,5,$

5,6 Hz), 22,0, 21,9, 21,39.  $^{19}\text{F}$  NMR (377 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  -103,7 – -104,5 (m, 2F), -123,7 (dd,  $J= 22,0, 8,7$  Hz, 2F), -142,32 (dddd,  $J= 22,1, 15,8, 9,4, 3,1$  Hz, 2F).  $^{11}\text{B}$  NMR (128 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  68,8 ppm. IR (ATR):  $\nu= 607, 821, 1257, 1465, 1628$   $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (ESI-)  $m/z$ :  $[\text{M}+\text{Br}]^-$  számolt 504,9965, mért: 504,9977.

**(3-klór-2,4,6-trimetilfenil)bisz-(2,6-difluorfenil)borán (97a).** Fehér szilárd anyag, termelés:

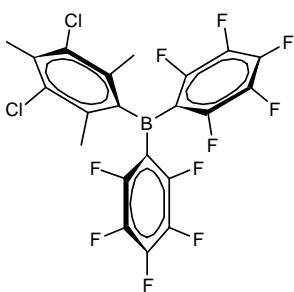


84%.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  6,76 – 6,65 (m, 3H), 6,41 (t,  $J$  = 7,9 Hz, 4H), 2,43 (s, 3H), 2,23 (s, 3H), 2,13 (s, 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  166,2 (dd,  $J$  = 252,0, 11,1 Hz), 145,0, 137,0, 135,9 (t,  $J$  = 11,5 Hz), 135,7, 135,4, 134,7, 133,3, 131,0, 119,9, 112,1 (d,  $J$  = 5,3 Hz), 22,0, 21,8, 21,4.  $^{19}\text{F}$  NMR (377 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  -99,7 (t,  $J$  = 6,7 Hz, 4F),

$^{11}\text{B}$  NMR (128 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  68,2 ppm. IR (ATR):  $\nu$  = 795, 984, 1224, 1439, 1608  $\text{cm}^{-1}$ .

HRMS (ESI-)  $m/z$ :  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  számolt 413,0867, mért: 413,0863.

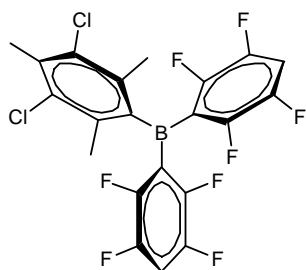
**(3,5-diklór-2,4,6-trimetilfenil)bisz-(perfluorfenil)borán (98d).** Fehér szilárd anyag, termelés:



65%.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  2,43 (s, 3H), 2,11 (s, 6H).  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  149,3 (d,  $J$  = 252,4 Hz), 145,6 (d,  $J$  = 258,9 Hz), 142,6, 138,2 (d,  $J$  = 257,0 Hz), 136,5, 134,7, 133,0, 114,4, 21,8, 19,4.  $^{19}\text{F}$  NMR (377 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  -126,2 – -130,3 (m, 4F), -143,1 – -143,4 (m, 2F), -159,2 – -161,8 (m, 4F).  $^{11}\text{B}$  NMR (128 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  66,0 ppm. IR (ATR):  $\nu$  = 685, 965, 1147, 1309, 1459, 1641  $\text{cm}^{-1}$ .

HRMS (ESI-)  $m/z$ :  $[\text{M}+\text{Br}]^-$  számolt 610,9198, mért: 610,9197.

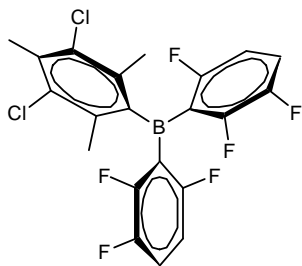
**(3,6-diklór-2,4,6-trimetilfenil)bisz-(2,3,5,6-tetrafluorfenil)borán (98c).** Fehér szilárd



anyag, termelés: 62%.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  6,29 – 6,17 (m, 2H), 2,40 (s, 3H), 2,14 (s, 6H).  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  148,5 (d,  $J$  = 251,0 Hz), 146,5 (d,  $J$  = 234,5 Hz), 142,9, 136,2, 134,6, 133,2, 121,1, 112,1 (t,  $J$  = 22,7 Hz), 21,7, 19,4.  $^{19}\text{F}$  NMR (377 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  -129,0 – -129,6 (m, 4F), -137,4 – -137,8 (m, 4F).  $^{11}\text{B}$  NMR (128 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  67,8 ppm. IR (ATR):  $\nu$  = 692, 912, 1172, 1264, 1355,

1459  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (ESI-)  $m/z$ :  $[\text{M}+\text{Br}]^-$  számolt 574,9386, mért: 574,9419.

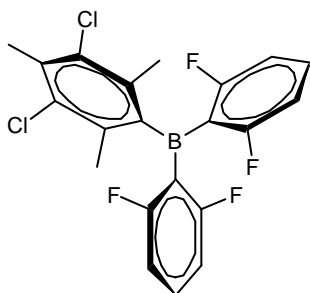
**(3-klór-2,4,6-trimetilfenil)bisz-(2,5,6-trifluorfenil)borán (98b).** Fehér szilárd anyag, termelés:



50%.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  6,45 (qd,  $J$  = 9,2, 5,2 Hz, 2H), 6,14 – 6,04 (m, 2H), 2,40 (s, 3H), 2,23 (s, 6H).  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  160,79 (ddd,  $J$  = 249,5, 6,2, 2,0 Hz), 153,1 (dt,  $J$  = 255,6, 12,8 Hz), 147,8 (ddd,  $J$  = 246,6, 14,8, 3,6 Hz), 144,1, 135,5, 134,5, 133,3, 123,2 (ddd,  $J$  = 19,5, 11,3, 2,2 Hz), 120,4, 112,2 (dt,  $J$  = 27,5, 5,5 Hz), 21,6, 19,3.  $^{19}\text{F}$  NMR (377 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  -103,01 – -104,34

(m, 2F), -123,20 (dd,  $J= 22,0, 9,0$  Hz, 2F), -141,9 – -142,0 (m, 2F).  $^{11}\text{B}$  NMR (128 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  67,2 ppm. IR (ATR):  $\nu= 821, 951, 1244, 1465, 1634$   $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (ESI-)  $m/z$ :  $[\text{M}+\text{Br}]^-$  számolt 538,9575, mért: 538,9593.

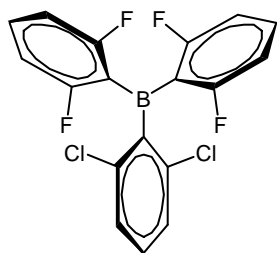
**(3,6-diklór-2,4,6-trimetilfenil)bis-(2,6-difluorfenil)borán (98a)**. Fehér szilárd anyag, ter-



melés: 66%.  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  6,76 – 6,63 (m, 2H), 6,39 (t,  $J= 7,9$  Hz, 4H), 2,42 (s, 3H), 2,34 (s, 6H).  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  166,4 (d,  $J= 252,8$  Hz), 145,7, 136,4 (t,  $J= 11,6$  Hz), 134,9, 134,4, 133,4, 120,7, 112,2 (d,  $J= 27,5$  Hz), 21,6, 19,4.  $^{19}\text{F}$  NMR (377 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  -98,4 (t,  $J= 7,0$  Hz, 4F).  $^{11}\text{B}$  NMR (128 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  67,4 ppm. IR (ATR):  $\nu= 789, 984, 1224, 1446, 1562, 1614$   $\text{cm}^{-1}$ .

HRMS (ESI-)  $m/z$ :  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  számolt 447,0478, mért: 447,0482.

**(2,6-diklórfenil)bis(2,6-difluorfenil)borán (4a)**<sup>67</sup> irodalmi analógiák alapján készült. 0,6 g,



23,0 mmol aktivált magnézium forgács, 1,8g, 23,0 mmol 2-klórpropán és 10 ml THF felhasználásával előállított  $^i\text{PrMgCl}$  oldatát csepegtetjük 1-bróm-2,6-difluorbenzol (5,0 g, 23,0 mmol) és THF (60 ml) oldatához  $-20^\circ\text{C}$ -on. A kapott szuszpenziót  $0^\circ\text{C}$  kevertetjük 3 órán át, majd hozzécsepegtetjük kálium (2,6-diklórbenzol)trifluorborát só (2,5g, 10,0

mmol és 10 ml THF elegyéhez  $0^\circ\text{C}$ -on. Ezután hagyjuk szobahőmérsékletre melegedni, és egy éjszakán át kevertetjük. Másnap az elegyet szárazra pároljuk, majd a visszamaradt anyagot 70 ml toluolban szuszpendáljuk, szűrtjük inert szűrőn, majd 3\*10 ml toluollal mossuk. Az anyalúgot szárazra pároljuk, a nyersterméket szuszpendáljuk hexánban, szűrjük, és a visszamaradt sót 3\*10 ml hexánnal mossuk, vákuumban szárítjuk. A termék fehér szilárd anyag, termelés: 2,6 g (69%).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  7,54 (tt,  $J= 8,3, 6,5$  Hz, 2H), 7,28 (s, 3H), 6,90 (td,  $J= 8,3, 4,2$  Hz, 4H).  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  166,3 (dd,  $J= 253,5, 11,1$  Hz), 143,4, 136,5 (t,  $J= 11,7$  Hz), 135,0, 130,9, 127,2, 117,7, 111,7 (d,  $J= 26,3$  Hz).  $^{19}\text{F}$  NMR (376 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  -98,5 (t,  $J= 7,0$  Hz).  $^{11}\text{B}$  NMR (128 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  63,5. IR (ATR): 767, 982, 1231, 1445, 1611  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (ESI-)  $m/z$ :  $[\text{M}+\text{OH}]^-$  számolt 399,01434; mért: 399,01495.

### 7.3. Hidridion affinitás mérések

Az alábbi 7. táblázatban láthatóak a számolt hidridion affinitások.

Név	Hidridion affinitás értékek (kcal/mol)			
	gázfázisban	toluolban	kloroformban	diklórmetánban
96d	87,5	52,2	38,0	31,1
96c	84,4	50,1	36,6	30,2
96b	78,3	45,2	32,4	26,5
96a	71,9	40,2	28,2	22,7
97d	91,2	54,8	40,1	32,9
97c	88,0	52,6	38,6	32,0
97b	81,8	47,7	34,4	28,1
97a	75,6	42,6	30,1	24,3
98d	93,2	55,9	40,7	33,3
98c	90,3	53,9	39,4	32,5
98b	83,9	48,5	34,7	28,1
98a	77,5	43,3	30,2	24,1
99c	92,0	58,0	44,8	38,5
99b	85,3	52,5	39,9	34,2
99a	80,0	48,5	36,7	31,4
100c	93,8	58,9	45,3	38,8
100b	86,3	52,6	39,6	33,5

7. táblázat. Hidridion affinitások

#### 7.4. Lewis-savasság mérések Gutmann-Beckett módszerrel

A csavartkupakos NMR csőbe gloveboxban összemérjük 3 ekv. (0,15 mmol) borán és 1 ekv. (0,05 mmol, 6,7 mg) Et<sub>3</sub>PO vagy (0,05 mmol, 14 mg) Ph<sub>3</sub>PO keverékét molekulaszítán szárított CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> oldószerben. Az NMR-csőbe helyezünk egy Mes<sub>3</sub>P 1M-os oldatával töltött, lezárt kapillárist, belső standardként. Ezután felvesszük a <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR spektrumot 303 K hőmérsékleten.

##### 7.4.1. Et<sub>3</sub>P=O diklórmetánban

A belső referencia Mes<sub>3</sub>P eltolódása δ = -35,88 ppm. A 8. táblázatban láthatóak az Et<sub>3</sub>P=O-borán komplexek <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR eltolódásai CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-ben, és a Lewis-saverősségük százalékosan a (Et<sub>3</sub>P=O)B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> addukthoz képest.

Név	Addukt <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H} NMR eltolódása (ppm)	Δδ( <sup>31</sup> P) = δ( <sup>31</sup> P) <sub>addukt</sub> -51,5	Lewis-savasság B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> -hez képest (%)
Et <sub>3</sub> PO	51,50	0,0	0
96d	74,47	23,0	87
96c	73,63	22,1	84
96b	63,18	11,7	44
96a	55,43	3,9	15
97d	74,92	23,4	88
97c	74,36	22,9	86
97b	69,07	17,6	66
97a	57,74	6,2	24
98d	75,22	23,7	90

98c	74,77	23,3	88
98b	70,91	19,4	73
98a	53,40	1,9	7
<b>B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub></b>	<b>78,00</b>	<b>26,5</b>	<b>100</b>
99c	75,22	23,7	90
99b	74,05	22,6	85
99a	72,17	20,7	78
100c	75,66	24,2	91
100b	74,20	22,7	86

8. táblázat: Az Et<sub>3</sub>P=O-borán komplexek <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR eltolódása CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-ben.

#### 7.4.2. Et<sub>3</sub>P=O benzolban

A belső referencia Mes<sub>3</sub>P eltolódása δ= -35,88 ppm. A 9. táblázatban láthatóak az Et<sub>3</sub>P=O-borán komplexek <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR eltolódásai benzolban, és a Lewis-saverősségük százalékosan a (Et<sub>3</sub>P=O)B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> addukthoz képest.

Név	Addukt <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H} NMR eltolódása (ppm)	Δδ( <sup>31</sup> P) = δ( <sup>31</sup> P) <sub>addukt</sub> -51,5	Lewis-savasság B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> -hez képest (%)
<b>Et<sub>3</sub>PO</b>	46,02	0,0	0
96d	71,70	25,7	87
96c	71,58	25,6	86
96b	66,52	20,5	69
96a	52,03	6,0	20
97d	72,17	26,2	88
97c	71,81	25,8	87
97b	69,71	23,7	80
97a	59,41	13,4	45
98d	79,13	33,1	112
98c	72,48	26,5	89
98b	70,69	24,7	83
98a	57,41	11,4	38
<b>B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub></b>	<b>75,70</b>	<b>29,7</b>	<b>100</b>
99c	72,87	26,9	90
99b	73,12	27,1	91
99a	71,19	25,2	85
100c	71,71	25,7	87
100b	69,43	23,4	79

9. táblázat: Az Et<sub>3</sub>P=O-borán komplexek <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR eltolódása benzolban.

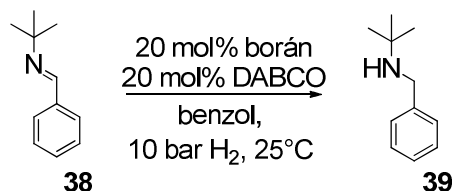
#### 7.4.3. Ph<sub>3</sub>P=O diklórmetánban

A belső referencia Mes<sub>3</sub>P eltolódása δ= -35,88 ppm. A 10. táblázatban láthatóak az Ph<sub>3</sub>P=O-borán komplexek <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR eltolódásai CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-ben, és a Lewis-saverősségük százalékosan a (Ph<sub>3</sub>P=O)B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> addukthoz képest.

Név	Addukt $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR eltolódása (ppm)	$\Delta\delta(^{31}\text{P}) = \delta(^{31}\text{P})_{\text{addukt}} - 51,5$	Lewis-savasság $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -hez képest (%)
<b><math>\text{Ph}_3\text{PO}</math></b>	28,05	0,0	0
96d	42,00	14,0	76
96c	38,14	10,1	55
96b	29,98	1,9	10
96a	28,98	0,9	5
97d	44,38	16,3	89
97c	42,18	14,1	77
97b	30,27	2,2	12
97a	28,22	0,2	1
98d	45,36	17,3	94
98c	44,47	16,4	89
98b	32,75	4,7	25
98a	28,08	0,0	0
<b><math>\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3</math></b>	46,49	18,4	100
99c	44,46	16,4	89
99b	42,64	14,6	79
99a	30,62	2,6	14
100c	44,92	16,9	91
100b	43,40	15,4	83

10. táblázat. A  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ -borán komplexek  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR eltolódása  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ -ben

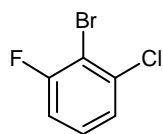
## 7.5. Reaktivitás vizsgálata



***tert*-Butil-benzaldimin (38) redukciója 96-100 boránokkal.** A gloveboxban feloldunk 1,0 ml absz. toluolban 0,05 mmol boránt, 0,05 mmol (6,0 mg) DABCO-t és 0,25 mmol (40 mg) *tert*-butil-benzaldimin-t (38). Az elegyet 2 ml-s üvegedénybe töltjük, amit a nagynyomású reaktorba helyezünk. A reakciót 10 bar  $\text{H}_2$  nyomáson, szobahőmérsékleten végezzük. A megfelelő reakcióidő elteltével mintát veszünk.

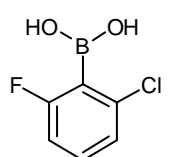
## 7.6. Reagensek szintézise

**2-bróm-1-klór-3-fluorbenzol (110).**<sup>83</sup> Lehűtjük  $-78^\circ\text{C}$ -ra 6,5 g (50 mmol) 1-klór-3-fluorbenzol (109) és 60 ml száraz THF elegyét, majd hozzásepegtetjük 21,6 ml (55 mmol, 2,55 M) *n*-BuLi hexános oldatát. A reakcióelegyet három órán át kevertetjük ezen a hőmérsékleten, majd hozzásepegtetünk 3,8 ml (75 mmol)  $\text{Br}_2$ -t. A reakcióelegyet hagyjuk szobahőmérsékletre melegedni, majd egy éjszakán át kevertetjük. A sötét narancssárga elegyet extraháljuk telített  $\text{NaHSO}_3$ -oldattal, míg a szerves fázis



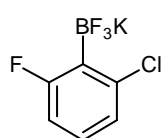
színtelen lesz, majd mossuk telített sóoldattal. A szerves fázist Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-n szárítjuk, majd szűrjük, és az oldószert bepároljuk. A visszamaradt folyadékot vákuumdesztillációval tisztítjuk. Fp.: 43-45°C/ 0,05 mmHg. A termék színtelen folyadék, termelés: 8,8 g (84%). <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 7,29-7,19 (m, 2H, Ar-CH), 7,03 (ddd, *J*= 8,1, 8,0, 1,6 Hz, 1H, Ar-CH); <sup>19</sup>F NMR (235 MHz, CDCl<sub>3</sub>): -101,0 (dd, *J*= 8,0, 5,0 Hz, C-F); <sup>13</sup>C (<sup>1</sup>H) NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 160,0 (d, *J*<sub>C-F</sub>= 250 Hz, C-F), 136,1, 128,6 (d, *J*<sub>C-F</sub>= 8,8 Hz), 125,7 (d, *J*<sub>C-F</sub>= 3,5 Hz), 114,5 (d, *J*<sub>C-F</sub>= 23 Hz), 110,9 (d, *J*<sub>C-F</sub>= 23 Hz). HRMS (EI+) *m/z*: [M<sup>+</sup>] számolt 207,9091, mért: 207,9098. IR (ATR): ν= 767, 894, 1251, 1445, 1569 cm<sup>-1</sup>.

**(2-klór-6-fluorfenil)boronsav (112).** Lehűtjük -78 °C-ra 2,0 g (15 mmol) 1-klór-3-



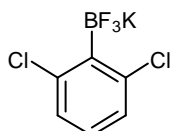
fluorbenzol és 40 ml száraz THF elegyét, majd hozzácepegtetünk 6,7 ml (16,5 mmol, 2,47 M) *n*-BuLi hexános oldatát. A reakcióelegyet három órán át kevertetjük ezen a hőmérsékleten, majd hozzácepegtetünk 3,3 ml (30 mmol) frissen desztillált B(OMe)<sub>3</sub>-t. A reakcióelegyet hagyjuk szobahőmérsékletre melegedni, majd egy éjszakán át kevertetjük. Másnap a 0°C-ra hűtött elegyhez adunk 21 ml 1M HCl-t, majd szobahőmérsékleten kevertetjük két órát. A vizes és szerves fázist elválasztjuk, majd a vizes fázist dietil-éterrel extraháljuk. A szerves fázist telített sóoldattal mossuk, majd Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-n szárítjuk, szűrjük, és az oldószert bepároljuk. A visszamaradt fehér port hexánnal mossuk, majd vákuumban szárítjuk. A termék fehér por, termelés: 2,2 g (84%). Op.: 123-126 °C. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ = 8,63 (bs, 2H, B-OH), 7,43-7,30 (m, 1H, Ar-CH), 7,22 (d, *J*= 7,9 Hz, 1H, Ar-CH), 7,10 (t, *J*= 8,2 Hz, 1H, Ar-CH); <sup>19</sup>F NMR (235 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): -104,0--104,2 (m, 1F, C-F); <sup>13</sup>C(<sup>1</sup>H) NMR (126 MHz, *d*<sub>6</sub>-DMSO): 163,4 (d, *J*<sub>C-F</sub>= 241,4 Hz, C-F), 135,8 (d, *J*<sub>C-F</sub>= 13,9 Hz), 130,9 (d, *J*<sub>C-F</sub>= 9,1 Hz), 124,4 (d, *J*<sub>C-F</sub>= 3,0 Hz), 113,2 (d, *J*<sub>C-F</sub>= 24,2 Hz). HRMS (ESI-) *m/z*: [M+AcO]<sup>-</sup> számolt 233,0194, mért: 233,0195. IR (ATR): ν= 775, 885, 1335, 1438, 1562, 1611, 3303 cm<sup>-1</sup>.

**Kálium (2-klór-6-fluorfenil)trifluorborát (113).** 15 ml metanolban feloldunk 1,5g (8,5



mmol) (2-klór-6-fluorfenil)boronsavat polietilén-lombikban, majd hozzáadjuk 2,6 g (34 mmol) KHF<sub>2</sub> desztillált vizes oldatát (10 ml). A keletkező szuszpenziót egy éjszakán át kevertetjük szobahőmérsékleten. Másnap 250 ml acetont adunk az elegyhez, dekantáljuk a folyadék fázist, majd szárazra pároljuk vákuumban. A visszamaradó fehér anyagot vákuumban szárítjuk 60°C-on két órán át. A fehér szilárd anyagot ezután feloldjuk 100 ml acetonban, és szűrjük. Az anyalúgot bepároljuk, majd a visszamaradt fehér port 20 ml hexánban szuszpendáljuk, szűrjük, és a fehér port vákuumban szárítjuk. A

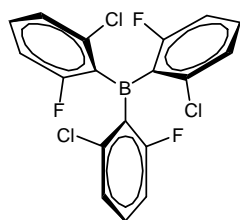
termék fehér por, termelés: 1,6g (80%). Op.: 255-258°C.  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$ = 7,11-7,00 (m, 1H, Ar-CH), 6,97 (d,  $J$ = 7,8 Hz, 1H, Ar-CH), 6,79 (t,  $J$ = 8,7 Hz, 1H, Ar-CH);  $^{19}\text{F}$  NMR (235 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ): -102,2--102,9 (m, 1F, C-F), -132,4--133,7 (m, 3F,  $\text{BF}_3$ );  $^{11}\text{B}$  NMR (128 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ): 0,7;  $^{13}\text{C}$  ( $^1\text{H}$ ) NMR (126 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ): 165,9 (d,  $J_{\text{C-F}}$ = 243,7 Hz, C-F), 138,8 (d,  $J_{\text{C-F}}$ = 15,0 Hz), 127,7 (d,  $J_{\text{C-F}}$ = 9,9 Hz), 124,8 (d,  $J_{\text{C-F}}$ = 2,0 Hz), 113,0 (d,  $J_{\text{C-F}}$ = 27,8 Hz) ppm. HRMS (ESI-)  $m/z$ :  $[\text{M}]^-$  számolt 196,9958, mért: 196,9958. IR (ATR):  $\nu$ = 712, 864, 947, 1155, 1417  $\text{cm}^{-1}$



**Kálium (2,6-diklórfenil)trifluorborát (111)** irodalmi leírás alapján készült.<sup>67</sup>

## 7.7. Triaril-boránok szintézise

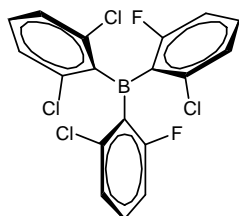
**Trisz-(2-klór-6-fluorfenil)borán (I).** (2-klór-6-fluorfenil) $\text{MgCl}$ -t (Grignard-reagens) állítunk



elő úgy, hogy  $^i\text{PrMgCl}$  0,6 M THF-es oldatát (40 ml) adagoljuk 40 ml THF-ben oldott 5,0 g (24,0 mmol) 2-bróm-1-klór-3-fluorbenzol oldatához 0°C-on. Az elegyet 4 órán át kevertetjük 0°C-on, majd 1 ml (8 mmol)  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ -ot csepegtünk hozzá. A reakcióelegyet 0°C-on kevertetjük egy éjszakán át. A feldolgozás során a THF-t 0°C-on bepároljuk,

majd a visszamaradt szilárd anyagot vákuumban szárítjuk 80°C-on három órán át. Ezután a szilárd anyagot több részletben forró hexánban (összesen kb. 400 ml) szuszpendáljuk, majd forrón szűrjük. Az anyalúgot bepároljuk, és a nyersterméket 10 ml hideg hexánban szuszpendáltatjuk, majd szűrjük. A terméket hideg hexánnal mossuk (3\*10 ml), majd vákuumban szárítjuk. A termék fehér por, termelés: 1,3g (41%). Op.: 182-185°C.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$ = 7,46-7,34 (m, 3H, Ar-CH), 7,21 (dd,  $J$ = 8,0, 0,7 Hz, 3H, Ar-CH), 6,98 (td,  $J$ = 8,8, 4,7 Hz, 3H, Ar-CH);  $^{19}\text{F}$  NMR (376 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): -101,9--102,0 (m, 3F, C-F);  $^{10}\text{B}$  NMR (128 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 69,9;  $^{13}\text{C}$  ( $^1\text{H}$ ) NMR (101 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 164,5 (d,  $J_{\text{C-F}}$ = 248,3 Hz, C-F), 138,0 (d,  $J_{\text{C-F}}$ = 10,1 Hz), 133,9 (d,  $J_{\text{C-F}}$ = 10,6 Hz), 130,5, 125,8, 114,0 (d,  $J_{\text{C-F}}$ = 24,6 Hz) ppm. HRMS (ESI-)  $m/z$ :  $[\text{M}+\text{OH}]^-$  számolt 414,9848, mért: 414,9853. IR (ATR):  $\nu$ = 775, 879, 1231, 1424, 1555, 1597  $\text{cm}^{-1}$ .

**Bisz(2-klór-6-fluorfenil)(2,6-diklórfenil)borán (II).** (2-klór-6-fluorfenil) $\text{MgCl}$ -t (Grignard-

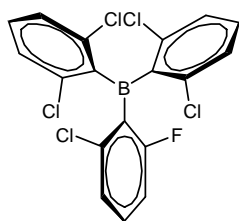


reagens) állítunk elő a I esetében leírt módon. Az elegyhez 0°C-on 2,53 g (10 mmol) kálium (2,6-diklórfenil)trifluorborátot adunk, és 0°C-on kevertetjük egy éjszakán át. A THF-t 0°C-on bepároljuk, majd a vissza-



maradt szilárd anyagot vákuumban szárítjuk 80°C-on három órán át. Ezután a szilárd anyagot több részletben forró hexánban (összesen kb. 500 ml) szuszpendáljuk, majd forrón szűrjük. Az anyalúgot bepároljuk, és a nyersterméket 10 ml hideg hexánban szuszpendáltatjuk, majd szűrjük. A terméket hideg hexánnal mossuk (3\*10 ml), majd vákuumban szárítjuk. A termék fehér por, termelés: 2,3g (55%). Op.: 207-209°C. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ= 7,44-7,39 (m, 2H), 7,32-7,26 (m, 3H), 7,21 (d, *J*= 8,0 Hz), 6,97 (td, *J*= 8,8, 0,9 Hz, 1H); <sup>19</sup>F NMR (376 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) -100,5 (s, C-F); <sup>10</sup>B NMR (128 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 68,3; <sup>13</sup>C (<sup>1</sup>H) NMR (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 165,1 (d, *J*<sub>C-F</sub>= 250,1 Hz), 142,4, 139,0 (d, *J*<sub>C-F</sub>= 8,8 Hz), 136,8, 134,3 (d, *J*<sub>C-F</sub>= 10,2 Hz), 131,9, 130,0, 127,7, 126,0, 114,2 (d, *J*<sub>C-F</sub>= 24,7 Hz) ppm. HRMS (ESI-) *m/z*: [M+OH]<sup>-</sup> számolt 430,9552, mért: 430,9559. IR (ATR): ν= 767, 864, 1231, 1424, 1555, 1604 cm<sup>-1</sup>.

**(2-klór-6-fluorfenil)bisz(2,6-diklórfenil)borán (III).** (2,6-diklórfenil)MgCl-t (Grignard-



reagens) állítunk elő úgy, hogy <sup>1</sup>PrMgCl 0,6 M THF-es oldatát (40 ml) adagoljuk 40 ml THF-ben oldott 5,4 g (24,0 mmol) 2-bróm-1,3-diklórbenzol oldatához 0°C-on. Az elegyet 4 órán át kevertetjük 0°C-on, majd 2,3 g (10 mmol) kálium (2-fluor-6-klórfenil)trifluorborátot adunk hozzá. A reakcióelegyet hagyjuk szobahőmérsékletre melegedni, és ke-

vertetjük egy éjszakán át. A THF-t bepároljuk, majd a visszamaradt szilárd anyagot vákuumban szárítjuk 80°C-on három órán át. Ezután a szilárd anyagot több részletben forró hexánban (összesen kb. 600 ml) szuszpendáljuk, majd forrón szűrjük. Az anyalúgot bepároljuk, és a nyersterméket 10 ml hideg hexánban szuszpendáltatjuk, majd szűrjük, hideg hexánnal mossuk (3\*10 ml), majd vákuumban szárítjuk. A termék fehér por, termelés: 3,0g (70%). Op.: 248-251°C. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ= 7,44-7,37 (m, 1H), 7,34-7,26 (m, 6H), 7,19 (d, 1H, *J*= 8,0 Hz), 6,94 (td, *J*= 8,8, 0,9 Hz, 1H); <sup>19</sup>F NMR (376 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): -100,7 (dd, *J*= 9,2, 6,3 Hz, C-F); <sup>10</sup>B NMR (128 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 69,7; <sup>13</sup>C (<sup>1</sup>H) NMR (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 165,1 (d, *J*<sub>C-F</sub>= 249,7 Hz, C-F), 141,5, 138,9 (d, *J*<sub>C-F</sub>= 8,6 Hz), 138,5, 134,2 (d, *J*<sub>C-F</sub>= 10,2 Hz), 132,4, 130,7, 128,1, 125,9, 114,1 (d, *J*<sub>C-F</sub>= 24,6 Hz) ppm. HRMS (ESI-) *m/z*: [M-H]<sup>-</sup> számolt 446,9257, mért: 446,9262. IR (ATR): ν= 761, 869, 1216, 1542, 1582 cm<sup>-1</sup>.

## 7.8. Nem szimmetrikusan szubsztituált boránok Lewis-savassága

### 7.8.1 Gutmann-Beckett módszer

Csavart kupakos NMR csőbe bemérjük 0,15 mmol borán és 0,05 mmol (6,7 mg) Et<sub>3</sub>PO elegyét 0,75 ml molekulaszitán szárított CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-ben oldva. Az NMR-csőbe helyezünk egy

Mes<sub>3</sub>P 1M-os oldatával töltött, lezárt kapillárist, belső standardként. Felvesszük a <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR spektrumot. A belső referencia Mes<sub>3</sub>P eltolódása δ= -35,88 ppm. Az Et<sub>3</sub>P=O, és a kapott Et<sub>3</sub>P=O-borán komplexek eltolódása, és sáverőssége a (Et<sub>3</sub>P=O)B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> komplexhez képest a 11. számú táblázatban látható.

Név	Addukt <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H} NMR eltolódása (ppm)	Δδ( <sup>31</sup> P) = δ( <sup>31</sup> P) <sub>addukt</sub> -51,5	Lewis-savasság B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> -hez képest (%)
Et <sub>3</sub> PO	51,50	0,0	0
I	71,78	20,3	77
II	52,76	1,3	5
III	52,67	1,2	4
B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	78,00	26,5	100

11. táblázat. A Et<sub>3</sub>P=O-borán komplexek <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR eltolódása CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-ben

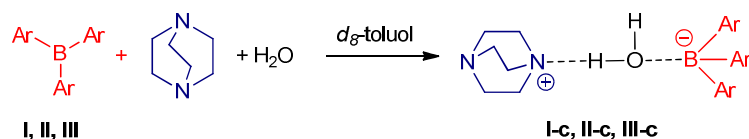
### 7.8.2 Elektron affinitás

Háromnyakú, 50 ml-es lombikba nitrogén atmoszféra alatt bemérjük 0,4 mmol (155 mg, 0,1M) [Bu<sub>4</sub>N][PF<sub>6</sub>] és 0,004 mmol (0,001M) borán keverékét 4 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-ben oldva, majd a szeptumokba rögzítjük a fémdrótokat (elektrodok), és nitrogén tartalmú lufit. A méréseket - a háttér felvétele után - ferrocén/ferrocénium párra kalibráljuk, minden mérés végén, a megfelelő borán komplex jelenlétében. A pásztázási sebesség 500 mV/s. A formális redukciós potenciált az oxidációs és redukciós potenciálok átlagából számítjuk. E<sub>átlag</sub> = (E<sub>Ox</sub> + E<sub>Red</sub>)/2. A mérési adatok a 12. táblázatban láthatóak.

Név	E <sub>Ox</sub> (V)	E <sub>mid</sub> (V)
I	-2,09	-(a)
II	-2,02	-2,0
III	-1,96	-1,9

12. táblázat. A mért formális potenciálok. (a) redukciós potenciál nem volt észlelhető.

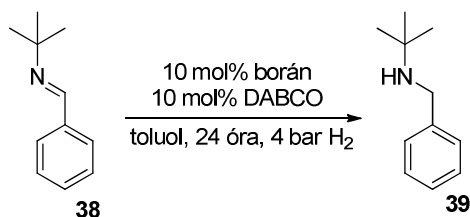
### 7.9. DABCO-víz-borán komplexek előállítása



Feloldunk 0,15 mmol boránt (I, II, III), DABCO-t (0,15 mmol, 16,8 mg) *d*<sub>8</sub>-toluolban (1,0 ml), majd hozzáadunk pár csepp desztillált vizet. A kicsapódó borán-víz-DABCO komplexet (I-c, II-c, III-c) leszűrjük, mossuk *d*<sub>8</sub>-toluollal, vákuumban szárítjuk.

## 7.10. Reduktív aminálás

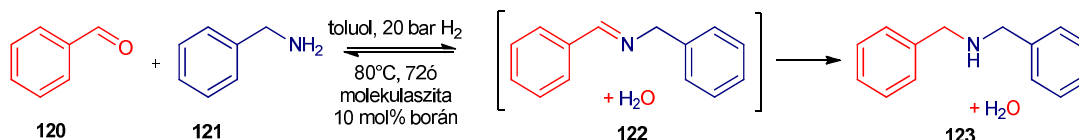
### 7.10.1 *tert*-Butil-benzaldimin redukciója inert körülmények közt



A gloveboxba bemérjük 55 ml-es Schlenk bombába a borán (0,025 mmol), DABCO (0,025 mmol, 3,2 mg), *tert*-butil-benzaldimin (**38**, 0,25 mmol, 40 mg) és száraz toluol (1,0 ml) keverékét. A Schlenk-bombát ezután a H<sub>2</sub>/vákuum Schlenk rendszerre kötve gázmentesítjük: fagyasztjuk cseppfolyós nitrogénnel, motorvákuum alá helyezzük, majd engedjük, hogy felmelegedjen (ekkor az elegy felületén megfagyott gázok távoznak először a vákuum hatására).

Miután ezt kétszer ismételjük, újra befagyasztjuk a bombát, és H<sub>2</sub> gázzal töltjük fel. A bevezetett gáz lehülése után (kb. 2 perc) lezárjuk a bombát, és hagyjuk szobahőmérsékletre melegedni. Ekkor körülbelül 4 bar kezdeti H<sub>2</sub> nyomás alakult ki a reakcióterben. Ezután az elegyet szobahőmérsékleten kevertetjük 24 órát, majd a konverziókat GC-MS segítségével határozzuk meg, amelyek a 4. táblázatban láthatóak.

### 7.10.2 Benzaldehid és benzilamin redukív aminálása



Bemérünk 0,025 mmol katalizátort és 4Å molekulaszitát (100 mg) egy 2 ml-es üvegedénybe, majd hozzáadjuk benzaldehid (**120**, 0,25 mmol, 26 mg), benzilamin (**121**, 0,25 mmol, 26 mg) és absz. toluol (1,0 ml) keverékét, majd az edényt nagy nyomású reaktorba helyezzük. A reakciók 20 bar H<sub>2</sub> nyomáson és 80°C, 72 órán át mentek. A reakcióidő végén a reakcióelegyet 5 ml hexánnal hígítjuk, majd szárítjuk Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-on, szűrjük, majd az anyalúgot szárazra pároljuk. A GC-MS-sel mért konverziók az 5. táblázatban láthatóak.

### 7.10.3 Oldószer és vízmegkötő szer vizsgálata

Bemérünk 0,025 mmol **III**-t és a vízmegkötő szert egy 2 ml-es üvegedénybe, majd hozzáadjuk benzaldehid (**128**, 0,25 mmol, 26 mg), benzilamin (**129**, 0,25 mmol, 26 mg) és 1,0 ml oldószer keverékét, majd az edényt nagy nyomású reaktorba helyezzük. A reakciók 20 bar H<sub>2</sub> nyomáson és 80°C, 72 órán át mentek. A reakcióidő végén a reakcióelegyet 5 ml hexánnal hígítjuk, majd szárítjuk Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-on, szűrjük, majd az anyalúgot szárazra pároljuk. A mért konverziók (GC-MS integrálok alapján) a 6. és 13. táblázatban láthatóak.

	Vízmegekötő szer	Borán	Konverzió <sup>(a)</sup>
1	3 Å molekulaszita	III	99%
2	4 Å molekulaszita	III	99%
3	nincs molekulaszita	III	99%

13. táblázat. Vízegekötő szer vizsgálat. (a) benzaldehid mennyisége alapján

#### 7.10.4 Általános eljárás a redukív aminálásra

Gloveboxban bemérünk 0,05 mmol katalizátort egy 2 ml-es üvegedénybe, majd hozzáadjuk 0,5 mmol aldehid és 0,5 mmol amin és absz. toluol (1,0 ml) keverékét, majd az edényt nagy nyomású reaktorba helyezzük. A reakciók 20 bar H<sub>2</sub> nyomáson és 80°C, 72 órán át mentek. A reakcióidő végén a reakcióelegyet A vagy B eljárás alapján dolgozzuk fel.

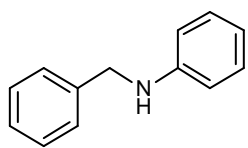
#### 7.10.5 Általános eljárás a redukív aminálást követő feldolgozásra

*A eljárás:* A reakcióidő végén a reaktort hagyjuk szobahőmérsékletre hűlni, kinyitjuk, majd az elegyet 5 ml hexánnal hígítjuk, és 2 ml vízzel extraháljuk. A két fázist szétválasztjuk, és a szerves fázist Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-on szárítjuk, szűrjük. Az anyalúg szárazra párolása után a tiszta terméket kapjuk.

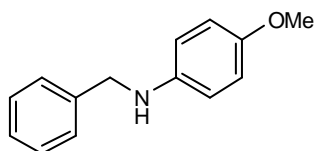
*B eljárás:* A reakcióidő végén a reaktort hagyjuk szobahőmérsékletre hűlni, kinyitjuk, majd az elegyet 5 ml hexánnal hígítjuk, és 2 ml vízzel extraháljuk. A két fázist szétválasztjuk, és a szerves fázist Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-on szárítjuk, szűrjük. Az anyalúg szárazra párolása után a nyers-terméket flash kromatográfiával tisztítjuk szilikagélen (DCM:MeOH 100:1).

### 7.11. Reduktív aminálással előállított aminok karakterizálása

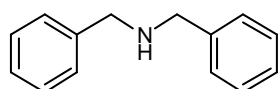
**N-benzilanilin<sup>84</sup> (124).** *A eljárás.* Konverzió: 99%, termelés: 78%. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,43-7,21 (m, 7H), 6,80-6,68 (m, 3H), 4,37 (s, 2H), 4,18 (s, 1H). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 147,9, 139,2, 129,2, 128,6, 127,5, 127,2, 117,7, 113,0, 48,4 ppm.



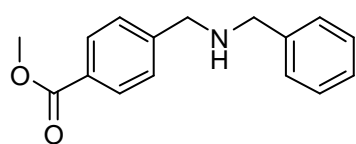
**N-benzil-4-metoxianilin<sup>84</sup> (125).** *B eljárás.* Konverzió: 99%, termelés: 90%. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,37-7,26 (m, 5H), 6,77 (d, *J* = 8,9 Hz, 2H), 6,62 (d, *J* = 8,9 Hz, 2H), 4,28 (s, 3H), 3,73 (s, 5H). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 152,5, 141,9, 139,3, 128,6, 127,6, 127,2, 114,9, 114,5, 55,8, 49,5 ppm.



**Dibenzilamin<sup>85</sup> (126).** *A eljárás.* Konverzió: 99%, termelés: 89%. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,42-7,24 (m, 10H), 3,82 (s, 4H), 2,32 (s, 1H). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 139,9, 128,4, 128,2, 127,0, 53,0 ppm.



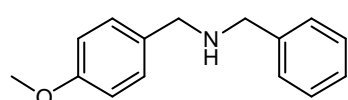
**Metil 4-((benzilamino)metil)benzoát<sup>88</sup> (127).** *A eljárás.* Konverzió: 99%, termelés: 88%. <sup>1</sup>H



NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8,03 (d, *J*= 8,0 Hz, 2H), 7,51-7,24 (m, 7H), 3,92 (s, 3H), 3,87 (s, 2H), 3,82 (s, 2H), 2,05 (s, 1H).

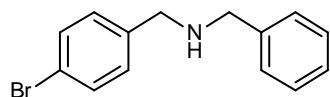
<sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 166,9, 145,5, 144,7, 139,8, 129,6, 128,3, 128,0, 127,9, 127,0, 53,0, 52,6, 51,9 ppm.

**N-benzil-1-(4-metoxifenil)metánamin<sup>86,87</sup> (128).** *A eljárás.* Konverzió: 99%, termelés: 54%.



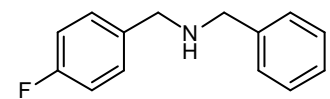
<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,45-7,15 (m, 7H), 6,89 (d, *J*= 8,6 Hz, 2H), 3,81 (s, 5H), 3,77 (s, 2H), 2,76 (s, 1H). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 158,7, 139,6, 131,6, 129,5, 128,4, 128,3, 127,0, 113,8, 55,2, 52,7, 52,2 ppm.

**N-benzil-1-(4-brómfenil)metánamin<sup>85</sup> (129).** *A eljárás.* Konverzió: 99%, termelés: 89%. <sup>1</sup>H



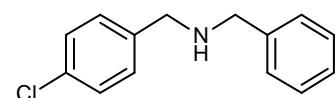
NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,54-7,20 (m, 9H), 3,82 (s, 2H), 3,78 (s, 2H), 1,67 (s, 1H). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 140,0, 139,3, 131,3, 129,7, 128,3, 128,0, 126,9, 120,6, 53,0, 52,3 ppm.

**N-benzil-1-(4-fluorfenil)metánamin<sup>85</sup> (130).** *A eljárás.* Konverzió: 99%, termelés: 80%. <sup>1</sup>H



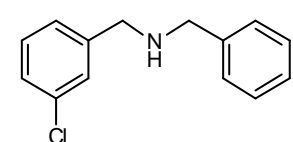
NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,40-7,24 (m, 7H), 7,03 (t, *J*= 8,7 Hz, 2H), 3,82 (s, 2H), 3,79 (s, 2H), 1,79 (s, 1H). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 161,9 (d, *J*= 244,5 Hz), 140,1, 135,9, 129,6 (d, *J*= 7,9 Hz), 128,4, 128,1, 127,0, 115,1 (d, *J*= 21,3 Hz), 53,0, 52,3 ppm.

**N-benzil-1-(4-klórfenil)metánamin<sup>88</sup> (131).** *A eljárás.* Konverzió: 99%, termelés: 86%. <sup>1</sup>H



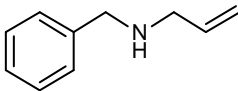
NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,36-7,26 (m, 9H), 3,81 (s, 2H), 3,79 (s, 2H), 1,78 (s, 1H). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 140,0, 138,7, 132,6, 129,4, 128,4, 128,3, 128,1, 127,0, 53,0, 52,3 ppm.

**N-benzil-1-(3-klórfenil)metánamin<sup>89</sup> (132).** *B eljárás.* Konverzió: 42%, termelés: 33%. <sup>1</sup>H

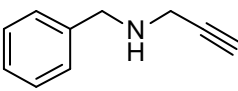


NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,43-7,33 (m, 5H), 7,29-7,24 (m, 4H), 3,81 (s, 2H), 3,79 (s, 2H), 1,89 (s, 1H). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 142,3, 139,9, 134,2, 129,6, 128,4, 128,2, 128,1, 127,1, 127,0, 126,2, 53,1, 52,5 ppm.

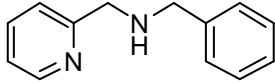
**N-benzilprop-2-én-1-amin (allilbenzilamin)<sup>85</sup> (133).** *A eljárás.* Konverzió: 99%, termelés:

 54%. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,33-7,09 (m, 5H), 5,95-5,77 (m, 1H), 5,20-4,95 (m, 2H), 3,72 (s, 2H), 3,20 (d, *J* = 6,0 Hz, 2H), 1,32 (s, 1H). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 140,3, 136,8, 128,3, 128,1, 126,9, 115,9, 53,2, 51,7 ppm.

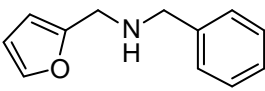
**N-benzilprop-2-in-1-amin<sup>85</sup> (134).** *A eljárás.* Konverzió: 25%, termelés: 17%. <sup>1</sup>H NMR (500

 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,38-7,25 (m, 5H), 3,89 (s, 2H), 3,44 (s, 2H), 2,26 (s, 1H), 1,64 (s, 1H). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 139,3, 128,4, 128,4, 127,1, 82,0, 71,5, 52,3, 37,3 ppm.

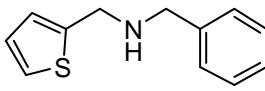
**N-benzil-1-(piridin-2-il)metánamin<sup>87</sup> (135).** *A eljárás.* Konverzió: 99%, termelés: 95%. <sup>1</sup>H

 NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8,54 (d, *J* = 3,5 Hz, 1H), 7,61 (t, *J* = 6,4 Hz, 1H), 7,36-7,29 (m, 5H), 7,23 (t, *J* = 7,1 Hz, 1H), 7,13 (t, *J* = 6,4 Hz, 1H), 3,92 (s, 2H), 3,82 (s, 2H), 2,87 (s, 1H). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 159,2, 149,1, 139,6, 136,3, 128,3, 128,1, 127,0, 122,2, 121,8, 54,1, 53,2 ppm.

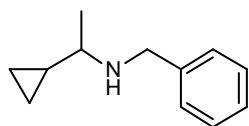
**N-benzil-1-(furan-2-il)metánamin<sup>85</sup> (136).** *B eljárás.* Konverzió: 63%, termelés: 31%. <sup>1</sup>H

 NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,39-7,31 (m, 4H), 7,29-7,26 (m, 1H), 7,24 (dd, *J* = 5,0, 1,1 Hz, 1H), 6,98-6,96 (m, 1H), 6,95 (s, 1H), 4,01 (s, 2H), 3,85 (s, 2H), 1,86 (s, 1H). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 144,0, 139,8, 128,4, 128,2, 127,0, 126,6, 124,9, 124,4, 52,7, 47,5 ppm.

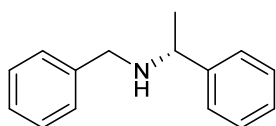
**N-benzil-1-(tiofen-2-il)metánamin<sup>85</sup> (137).** *A eljárás.* Konverzió: 99%, termelés: 94%. <sup>1</sup>H

 NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,43-7,33 (m, 5H), 7,30 (d, *J* = 5,8 Hz, 1H), 7,25 (d, *J* = 3,9 Hz, 1H), 7,00-6,95 (m, 1H), 4,03 (s, 2H), 3,88 (s, 2H), 2,05 (s, 1H). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 143,9, 139,8, 128,3, 128,1, 126,9, 126,5, 124,8, 124,3, 52,6, 47,4 ppm.

**N-benzil-1-ciklopropiletánamin<sup>90</sup> (138).** *B eljárás.* Konverzió: 66%, termelés: 26%. <sup>1</sup>H

 NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,31-7,15 (m, 5H), 3,81 (s, 2H), 3,06-2,80 (s, 1H), 1,92-1,83 (m, 1H), 1,16 (d, *J* = 6,4 Hz, 3H), 0,88-0,70 (m, 1H), 0,52-0,33 (m, 2H), 0,17--0,03 (m, 2H). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 128,4, 128,3, 127,0, 58,2, 51,2, 20,0, 17,4, 4,6, 2,0 ppm.

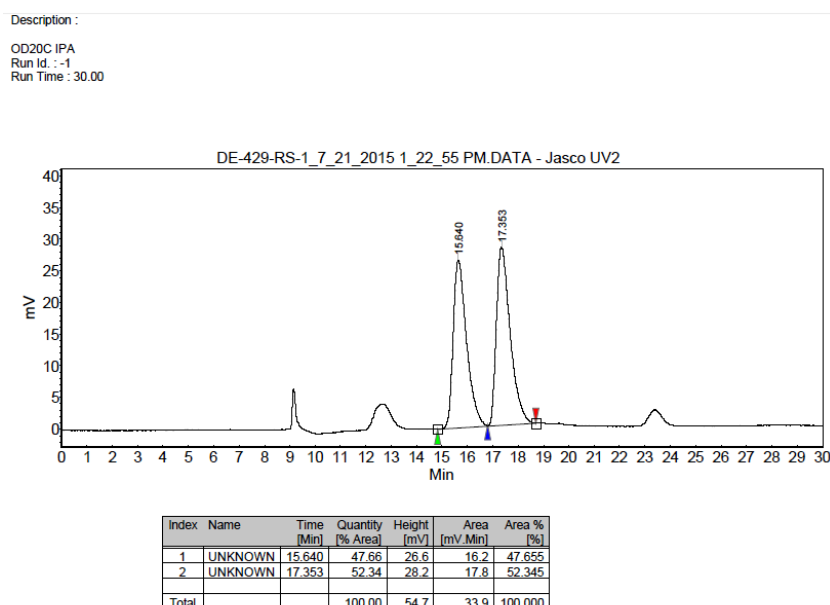
**(R)-N-benzil-1-feniletán-1-amin<sup>91</sup> (139).** A eljárás. Konverzió: 99%, termelés: 66%. <sup>1</sup>H



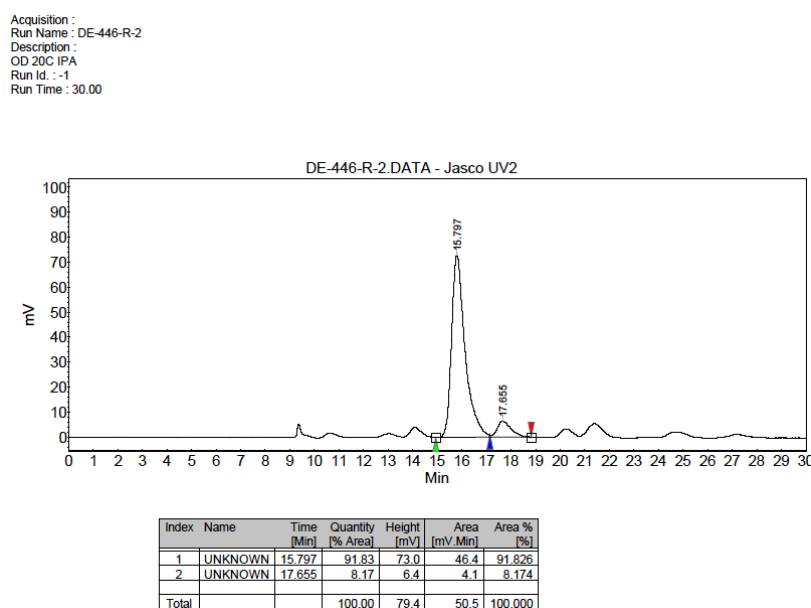
NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,45-7,27 (m, 10H), 3,84 (q, *J*= 6,6 Hz, 1H), 3,66 (d, *J*= 13,2 Hz, 2H), 2,17 (s, 1H), 1,41 (d, *J*= 6,6 Hz, 3H).

<sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 145,2, 140,2, 128,5, 128,3, 128,2,

127,0, 126,9, 126,7, 57,5, 51,5, 24,3 ppm. Az enantiomer tisztaságot HPLC-vel határoztam meg (Chiralcel, OD-H, oszlop: DAIC 14025, 0,46 cm x 25 cm, hexán:<sup>i</sup>PrOH=99:1, áramlási sebesség 1,0 ml/min, 20 °C). A racém N-benzil-1-feniletán-1-amin HPLC kromatogramja (90. ábra): R-enantiomer: *t<sub>r</sub>* = 15,64 min, S-enantiomer: *t<sub>r</sub>* = 17,35 min.; **139** HPLC kromatogramja (91. ábra) *t<sub>r</sub>*= 15,79 min.

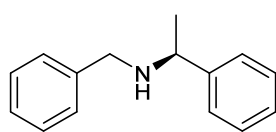


**90. ábra.** A racém N-benzil-1-feniletán-1-amin HPLC kromatogramja



**91. ábra.** A **139** HPLC kromatogramja

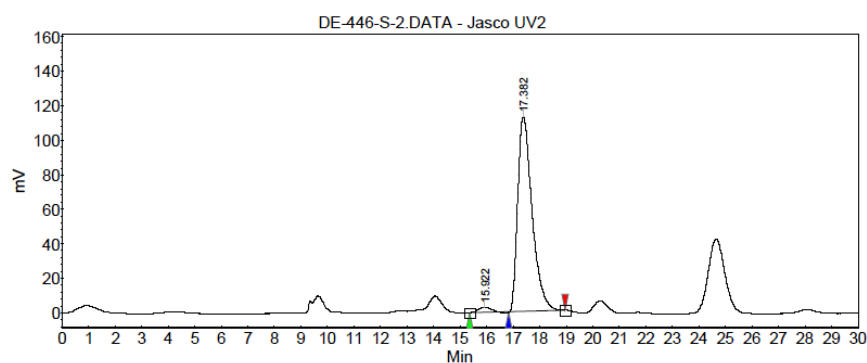
**(S)-N-benzil-1-feniletán-1-amin<sup>91</sup> (140).** *A eljárás.* Konverzió: 99%, termelés: 76%. Az



enanatiomer tisztaságot HPLC-vel határoztam meg (Chiralcel, OD-H, oszlop: DAIC 14025, 0,46 cm x 25 cm, hexán:<sup>i</sup>PrOH=99:1, áramlási sebesség 1,0 ml/min, 20 °C). A racém N-benzil-1-feniletán-1-amin

HPLC kromatogramja (90. ábra): R-enantiomer:  $t_r = 15,64$  min, S-enantiomer:  $t_r = 17,35$  min; **140** HPLC kromatogramja (92. ábra)  $t_r = 17,38$  min.

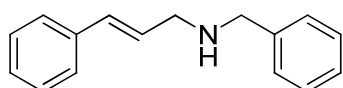
Acquisition :  
Run Name : DE-446-S-2  
Description :  
OD 20C IPA  
Run Id. : -1  
Run Time : 30.00



Index	Name	Time [Min]	Quantity [% Area]	Height [mV]	Area [mV.Min]	Area % [%]
1	UNKNOWN	15.922	1.93	3.0	1.4	1.926
2	UNKNOWN	17.382	98.07	112.7	70.5	98.074
Total			100.00	115.7	71.9	100.000

**92. ábra.** A **140** HPLC kromatogramja

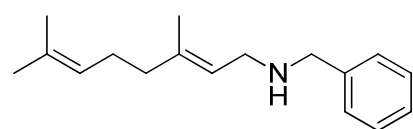
**N-benzil-3-fenilprop-2-én-1-amin<sup>87</sup> (141).** *B eljárás.* Konverzió: 93%, termelés: 68%. <sup>1</sup>H



NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  7,32-7,13 (m, 10H), 6,46 (d,  $J = 15,9$  Hz, 1H), 6,27-6,21 (m, 1H), 3,76 (s, 2H), 3,36 (d,  $J = 6,1$  Hz, 2H), 1,46 (s, 1H). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  140,2, 137,2, 131,4, 128,5, 128,4, 128,3,

128,2, 127,3, 127,0, 126,2, 53,3, 51,3 ppm.

**N-benzil-3,7-dimetilokt-6-én-1-amin<sup>92</sup> (142).** *A eljárás.* Konverzió: 93%, termelés: 61%. <sup>1</sup>H

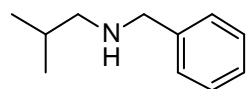


NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  7,39-7,19 (m, 5H), 5,11 (s, 1H), 3,80 (s, 2H), 2,71-2,60 (m, 2H), 2,05-1,92 (m, 2H), 1,70 (s, 3H), 1,61 (s, 3H), 1,59-1,29 (m, 5H), 1,23-1,14 (m, 1H),

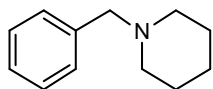
0,90 (d,  $J = 6,5$  Hz, 3H). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  140,5, 131,0, 128,3, 128,0, 126,7, 124,8, 54,1, 47,3, 37,2, 37,1, 30,5, 25,6, 25,4, 19,6, 17,5 ppm.



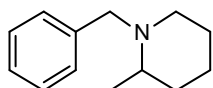
**N-benzil-2-metilpropan-1-amin<sup>93</sup> (143).** *A eljárás.* Konverzió: 99%, termelés: 93%. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,41-7,16 (m, 5H), 3,80 (s, 2H), 2,46 (d, *J* = 6,8 Hz, 2H), 1,80 (dt, *J* = 13,4, 6,7 Hz, 1H), 1,74 (s, 1H), 0,93 (d, *J* = 6,6 Hz, 6H). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 140,4, 128,3, 128,0, 126,8, 57,3, 54,0, 28,2, 20,6 ppm.



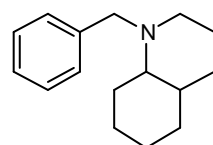
**1-benzilpiperidin<sup>87</sup> (144).** *A eljárás.* Konverzió: 69%, termelés: 50%. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,39-7,20 (m, 5H), 3,49 (s, 2H), 2,41-2,32 (m, 4H), 1,69-1,53 (m, 4H), 1,49-1,35 (m, 2H). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 138,7, 129,1, 128,0, 126,7, 63,9, 54,5, 26,0, 24,4 ppm.



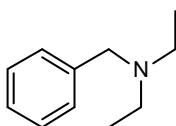
**1-benzil-2-metilpiperidin<sup>94</sup> (145).** *A eljárás.* Konverzió: 73%, termelés: 61%. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,35-7,22 (m, 5H), 4,02 (d, *J* = 13,4 Hz, 1H), 3,23 (d, *J* = 13,5 Hz, 1H), 2,75 (dd, *J* = 8,0, 3,6 Hz, 1H), 2,38-2,29 (m, 1H), 1,98 (td, *J* = 11,4, 3,3 Hz, 1H), 1,66 (d, *J* = 9,7 Hz, 2H), 1,58-1,26 (m, 4H), 1,19 (d, *J* = 6,2 Hz, 3H). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 146,6, 129,1, 128,0, 126,6, 58,4, 56,4, 52,1, 34,6, 26,0, 23,9, 19,4.



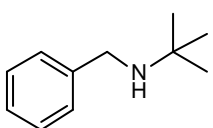
**1-benzildekahidrokinolin<sup>95</sup> (146).** *A eljárás.* Konverzió: 99%, termelés: 91%. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,38-7,02 (m, 5H), 4,10 (d, *J* = 13,5 Hz, 1H), 3,28 (d, *J* = 13,2 Hz, 1H), 2,85 (d, *J* = 11,1 Hz, 1H), 2,29 (d, *J* = 11,3 Hz, 1H), 1,98 (t, *J* = 11,1 Hz, 1H), 1,82 (s, 2H), 1,72-1,49 (m, 5H), 1,43-1,17 (m, 4H), 1,08-0,92 (m, 2H). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 142,8, 129,3, 128,1, 126,8, 67,0, 57,0, 53,6, 41,8, 33,2, 32,5, 30,5, 25,9, 25,8, 25,3 ppm.



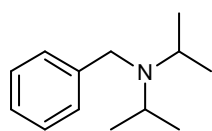
**N-benzil-N-etiletánamin<sup>96</sup> (147).** *A eljárás.* Konverzió: 91%, termelés: 64%. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,38-7,23 (m, 5H), 3,59 (s, 2H), 2,55 (q, *J* = 7,1 Hz, 4H), 1,07 (t, *J* = 7,1 Hz, 6H). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 139,8, 128,9, 128,0, 126,6, 57,5, 46,7, 11,7 ppm.



**N-benzil-2-metilpropán-2-amin<sup>85</sup> (148).** *B eljárás.* Konverzió: 85%, termelés: 60%. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,30-7,15 (m, 5H), 3,67 (s, 2H), 2,11 (s, 1H), 1,12 (s, 9H). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 140,9, 128,5, 128,4, 126,9, 51,3, 47,2, 28,9 ppm.

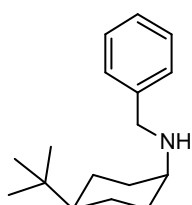


**N-benzil-N-izopropilpropán-2-amin<sup>97</sup> (149).** A eljárás. Konverzió: 50%, termelés: 39%. <sup>1</sup>H



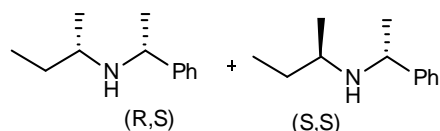
NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,43-7,12 (m, 5H), 3,65 (s, 2H), 3,08-2,97 (m, 2H), 1,03 (d, *J*= 6,4 Hz, 12H). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 143,3, 127,9, 127,8, 126,1, 48,9, 47,8, 20,8 ppm.

**N-benzil-4-(terc-butil)ciklohexánamin<sup>98</sup> (152).** A eljárás. Konverzió: 98%, termelés: 90%.



<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,41-7,21 (m, 5H), 3,78 (s, 2H), 2,89 (s, 1H), 1,88 (d, *J*= 13,6 Hz, 2H), 1,53 (d, *J*= 12,2 Hz, 2H), 1,47-1,29 (m, 5H), 1,02 (t, *J*= 11,8 Hz, 1H), 0,88 (s, 9H). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 141,2, 128,2, 128,0, 126,6, 51,2, 50,6, 48,3, 32,5, 30,8, 27,5, 21,2 ppm.

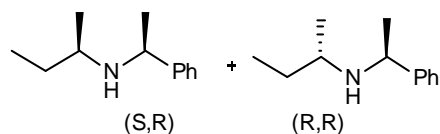
**(R,S)<sup>99</sup> és (S,S)-N-(1-feniletíl)bután-2-amin<sup>100</sup> (S)-1-feniletánaminből előállítva (156).**



A eljárás. Konverzió: 96%, termelés: 81%. (R,S):(S,S)=

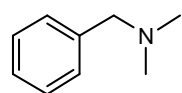
1:2. (S,S): <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,38-7,24 (m, 5H), 3,93-3,85 (m, 1H), 2,49-2,43 (m, 1H), 1,61-1,48 (m, 1H), 1,34 (t, *J*= 6,4 Hz, 3H), 1,33-1,25 (m, 1H), 0,95 (d, *J*= 6,4 Hz, 3H), 0,83 (t, *J*= 7,2 Hz, 3H). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 146,4, 128,3, 126,6, 126,4, 55,0, 51,2, 28,5, 24,6, 20,6, 9,8 ppm. (R,S): <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,38-7,24 (m, 2,5H), 3,93-3,85 (m, 0,5H), 2,36-2,30 (m, 0,5H), 1,61-1,48 (m, 0,5H), 1,34 (t, *J*= 6,4 Hz, 1,5H), 1,33-1,25 (m, 0,5H), 1,00 (d, *J*= 6,4 Hz, 1,5H), 0,83 (t, *J*= 7,2 Hz, 1,5H). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 146,4, 128,3, 126,6, 126,4, 54,8, 51,1, 30,6, 25,0, 19,4, 10,4 ppm.

**(S,R) és (R,R)-N-(1-feniletíl)bután-2-amin (R)-1-feniletánamin-ből (157).** A eljárás. Kon-



verzió: 96%, termelés: 55%. (S, R):(R,R)= 1:2.

**N,N-dimetil-1-fenilmetánamin (168).** 2-metiltetrahydrofuran oldószerben. B eljárás. Kon-

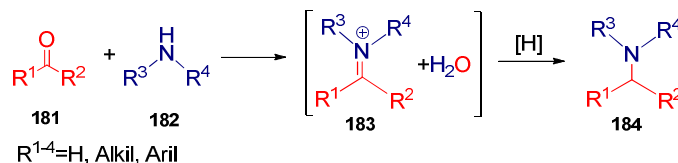


verzió: 96%, Termelés: 60%. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,39-7,14 (m, 5H), 3,43 (s, 2H), 2,24 (s, 6H). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 138,8, 129,1, 128,2, 127,0, 64,4, 45,3 ppm.

## 8. Függelék

### 8.1. Reduktív aminálás

A redukzív aminálás (93. ábra) egy szerves kémiai szintézisekben széles körben használt reakció, amely során egy karbonilvegyület (aldehid vagy keton) lép reakcióba primer vagy szekunder-aminnal, és imin, vagy iminium-só keletkezik, miközben egy ekvivalens víz kilép. Ezt az imint egy megfelelő redukálószer szekunder vagy tercier-aminná redukálja.



93. ábra. A redukzív aminálás

Az irodalom alapján<sup>101</sup> a keletkező C=N kettős kötés telítéséhez leggyakrabban borohidrid-alapú redukálószerket használnak sztöchiometrikus mennyiségben. Ilyen például a nátrium-cianoborohidrid (NaBH<sub>3</sub>CN), amely az imin funkció felé aktív, illetve a nátrium-borohidrid (NaBH<sub>4</sub>), amely karbonil-, és imin funkció felé is aktív.

A katalitikus eljárások kevésbé elterjedtek, bár nagy számban találhatóak az irodalomban,<sup>102</sup> és legtöbbször átmenetifém-alapúak,<sup>103</sup> és a hidrid-forrás vagy hidrogén-gáz, vagy szilán. Ezek esetében az egyik legnagyobb probléma a szelektivitás, ugyanis számos más csoportot redukálnak a C=N kötésen kívül, például kettős- és hármas-kötést, halogéneket.

### 8.2. NMR módszerek

Az alacsony hőmérsékletű (-20°C alatti) <sup>1</sup>H, <sup>19</sup>F, <sup>11</sup>B mérések 400 MHz Varian NMR SYSTEM spektrométeren történtek, inverz kétcsatornás HX mérőfej használatával.

Az egy dimenziós <sup>1</sup>H, <sup>19</sup>F, <sup>19</sup>F-<sup>1</sup>H} és a <sup>19</sup>F NOESY (EXSY), DOSY, <sup>19</sup>F-<sup>1</sup>H HOESY spektrumok felvétele 600 MHz Varian NMR SYSTEM készüléken történt, inverz háromcsatornás HFC mérőfej használatával. A spektrométer 65 Gauss/cm Z irányú gradienssel rendelkezik. A <sup>10</sup>B NMR mérések ugyanezen a készüléken történtek, „broadband” kétcsatornás mérőfej használatával.

A minták hűtése -30 °C alatt folyékony nitrogén segítségével történt, minden mérés előtt legalább 30 perc temperálási idővel. A mérések során a Varian VnmrJ 4.0 software pulzus-szekvenciáit használták módosítás nélkül.

### **Rövidítések jelentése:**

NOESY: nuclear Overhauser effect spectroscopy

EXSY: exchange spectroscopy

DOSY: diffusion-ordered spectroscopy

HOESY: 2D Heteronuclear NOESY

### **A spektrumok felvétele során használt beállítások:**

$^1\text{H}$  spektrum: 12 s relaxációs szünet (relaxation delay, d1), 4 s akvizíciós idő (acquisition time, at), 128 tranziens.

$^{10}\text{B}$  spektrum: 2 s d1, 1,64 s at, 15000 tranziens, a feldolgozás során 5 Hz-es exponenciális súlyozást alkalmaztak (line broadening, lb).

$^1\text{H}$  DOSY spektrum: 15 inkrementum (16 tranziens), 12 s d1, 4 s at, a gradiens hossza 4 ms volt, a diffúziós késleltetés (diffusion delay) 100 ms, 2 Hz lb.

$^1\text{H}$  NOESY spektrum: 128 inkrementum (16 tranziens), 2,5 s d1, 1,2 s at, 400 ms keverési idő (mixing time).

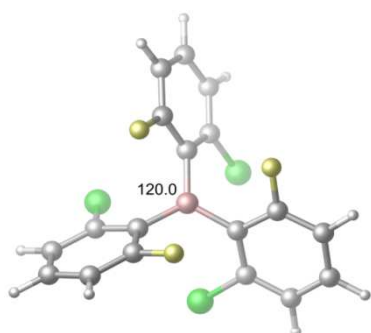
$^1\text{H}$  EXSY spektrum: 256 inkrementum (8 tranziens), 2 s d1, 3 s at, 0 és 200 ms keverési idő.

## **8.3. Elméleti kémiai módszerek**

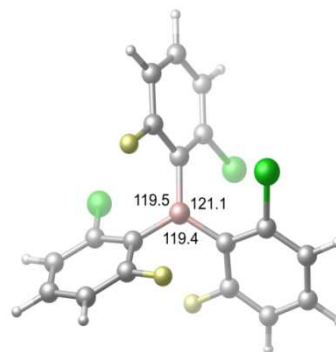
A kvantumkémiai számítások során a boránok és borohidridek szerkezetét sűrűségfunktional-elméleten (density functional theory, DFT) alapuló módszerrel optimaltunk B3LYP-D3/6-311G(d,p)<sup>104</sup> szinten. Ugyanezen az elméleti szinten minden esetben megkerestük a geometriákhoz tartozó normál módusokat, amellyel ellenőriztük, hogy valóban lokális minimumokat találtunk. A normál módusok segítségével a rendszer szabadentalpiáját az ideálisgáz – merevpörgettyű–harmonikus oszcillátor közelítésekkel határoztuk meg  $T = 298,15\text{K}$  és  $c = 1 \text{ mol/dm}^3$  körülmények közt. Az elektronikus energiaszámítás pontosságának növelése érdekében minden azonosított szerkezeten B3LYP-D3/6-311++G(3df,3p) szintű számítást is végrehajtottunk. Az oldószerhatást a B3LYP-D3/6-311G(d,p) szinten becsült oldódási szabadentalpia (diklórometánban) segítségével vettünk figyelembe, amihez a Truhlar és munkatársai által javasolt, SMD<sup>105</sup> elnevezésű és polarizálható kontinuum modellen<sup>106</sup> alapuló módszert használtuk. Minden DFT számítást a *Gaussian 09* programcsomaggal hajtottunk végre.<sup>107</sup> Az általunk bemutatott szabadentalpia értékek a B3LYP-D3/6-311++G(3df,3pd) szinten számolt elektronikus energia és a B3LYP-D3/6-311G(d,p) szinten számolt korrekciós tagok összegzéséből származnak.

## 8.4. A számolt térszerkezetek

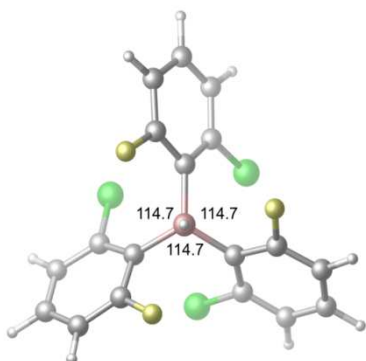
Az alábbi ábrákon láthatóak a **I**, **II**, **III**, nem szimmetrikusan szubsztituált boránok és a belőlük keletkező borohidridek, illetve a **III**-piperidin komplexek szerkezete.



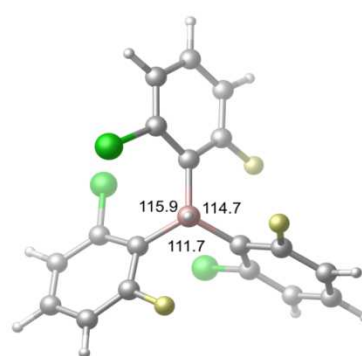
**I** (0,7 kcal/mol)



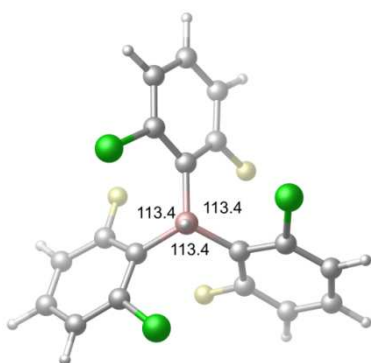
**I** (0,0 kcal/mol)



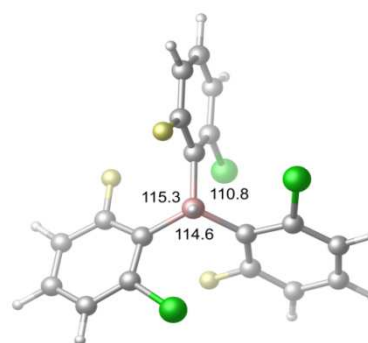
28,9 kcal/mol



29,4 kcal/mol

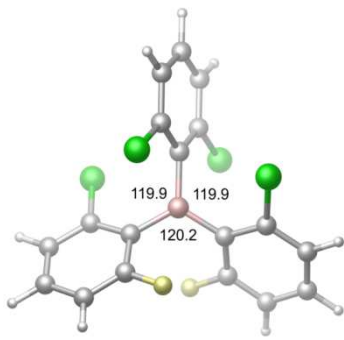


32,3 kcal/mol

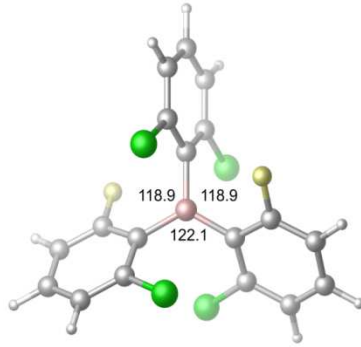


30,5 kcal/mol

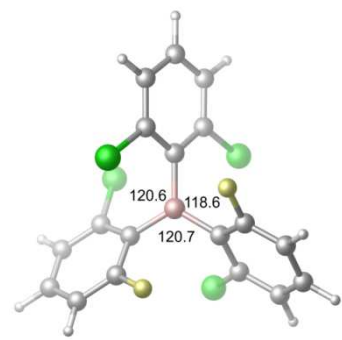
**94. ábra.** Az **I** borán és a belőle keletkező borohidridek szerkezete (a klór atom zöld, a fluor atom sárga, a bór atom rózsaszín, a hidrogén atom fehér színnel van jelölve)



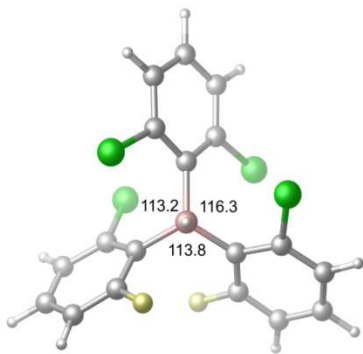
**I** (0,6 kcal/mol)



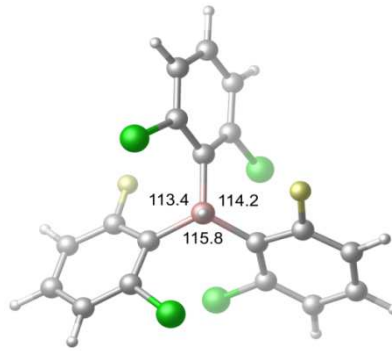
**II** (0,3 kcal/mol)



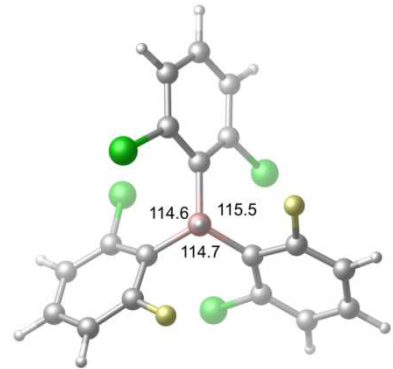
**II** (0,0 kcal/mol)



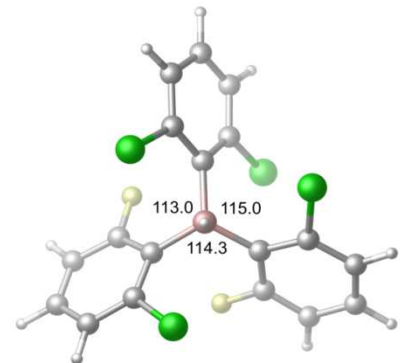
30,1 kcal/mol



29,9 kcal/mol

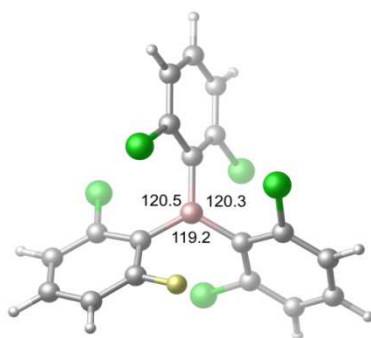


28,3 kcal/mol

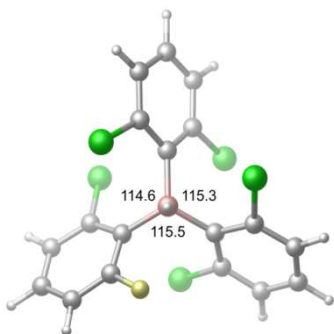


30,9 kcal/mol

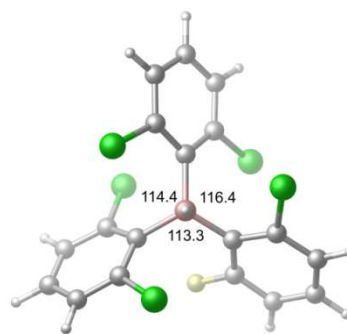
**95. ábra.** A **II** borán és a belőle keletkező borohidridek szerkezete (a klór atom zöld, a fluor atom sárga, a bór atom rózsaszín, a hidrogén atom fehér színnel van jelölve)



**III** (0,0 kcal/mol)

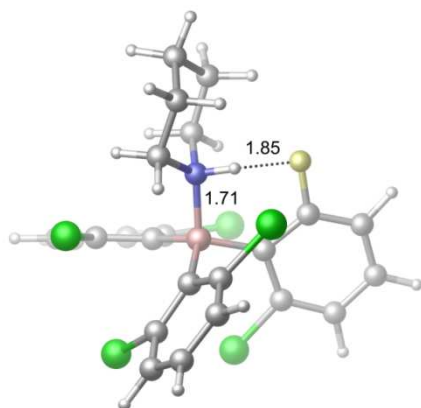


28,4 kcal/mol

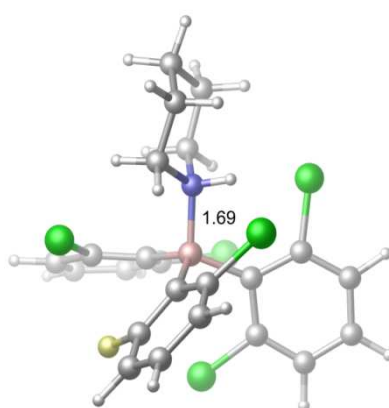


29,6 kcal/mol

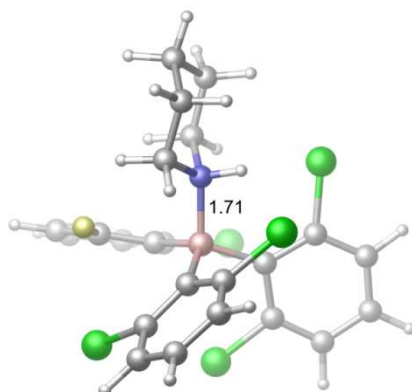
**96. ábra.** A **III** borán és a belőle keletkező borohidridek szerkezete (a klór atom zöld, a fluor atom sárga, a bór atom rózsaszín, a hidrogén atom fehér színnel van jelölve)



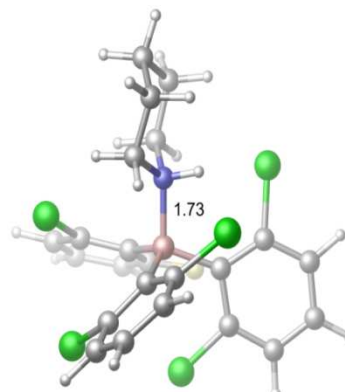
**115**



**116**



**117**



**118**

**97. ábra.** A számolt **III**-piperidin komplexek térszerkezete (a klór atom zöld, a fluor atom sárga, a bór atom rózsaszín, a nitrogén atom kék, a hidrogén atom fehér színnel van jelölve)

## 9. Irodalomjegyzék

- <sup>1</sup> Welch, G. C., San Juan, R. R., Masuda, J. D., Stephan, D.W., *Science*, **2006**, *314*, 1124.
- <sup>2</sup> (a) Stephan, D. W., Greenberg, S., Graham, T. W., Chase, P., Hastie, J. J., Geier, S. J., Farrell, J. M., Brown, C. C., Heiden, Z. M., Welch, G. C., Ullrich, M., *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 12338.; (b) Stephan, D. W., *Org. Biomol. Chem.*, **2012**, *10*, 5740.; (c) Stephan, D. W., Erker, G. *Angew., Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 46.
- <sup>3</sup> Lewis, G. N. J., *Franklin Inst.*, **1938**, *226*, 293.
- <sup>4</sup> (a) Brønsted, J. N., *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1923**, *42*, 718.; (b) T. M. Lowry, *J. Soc. Chem. Ind.*, **1923**, *42*, 43.
- <sup>5</sup> (a) Pearson, R. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, *85*(22), 3533.; (b) Pearson, R. G., *J. Chem. Educ.*, **1968**, *45*, 581.; (c) Pearson, R. G., *J. Chem. Educ.*, **1968**, *45*, 643.
- <sup>6</sup> Parr, R. G., Pearson, R. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105* (26), 7512.
- <sup>7</sup> (a) Jensen, W. B. *Chem. ReV.*, **1978**, *78*, 1.; (b) *Reaction Heats and Bond Strengths*, Mortimer, C. T., Pergamon Press: New York, 1962.; (c) *The Electronic Theory of Acids and Bases* (1st ed.), Luder, W. F., Zuffanti, S., John Wiley & Sons, Inc.: New York, **1946**.
- <sup>8</sup> (a) Deck, P.A., Beswick, C.L., Marks, T.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 1772.; (b) Huh, J.O., Kim, H., Lee, K.M., Lee, Y.S., Do, Y., Lee, M.H., *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 1138.
- <sup>9</sup> A képek forrása: B. Sivaev, I. I. Bregadze, I., *Coord. Chem. Rev.*, **2014**, *75*, 270.
- <sup>10</sup> (a) Lee, C., Yang, W., Parr, R. G., *Phys. Rev. B*, **1988**, *37*, 785.; (b) Deck, P. A., Beswick, C. L., Marks, T. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 1772.; (c) Huh, J. O., Kim, H., Lee, K. M., Lee, Y. S., Do, Y., Lee, M. H.; *Chem. Comm.*, **2010**, *46*, 1138.
- <sup>11</sup> (a) Brown, H. C., Schlesinger, H. I., Cardon, S. Z., *J. Am. Chem. Soc.*, **1942**, *64*, 325.; (b) Brown, H. C., Kanner, B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, *88*, 986.
- <sup>12</sup> (a) Vianello, R., Maksic, Z. B., *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 1095.; (b) Maksic, Z. B., Vianello, R., *Pure Appl. Chem.*, **2007**, *79*, 1003.; (c) Campodonico, P. R., Aizman, A., Contreras, R., *Chem. Phys. Lett.*, **2009**, *471*, 168.; (d) Zhu, X.-Q., Liang, H., Zhu, Y., Cheng, J.-P., *J. Org. Chem.*, **2008**, *73*, 8403.; (e) Kovács, G., Pápai, I., *Organometallics*, **2006**, *25*, 820.
- <sup>13</sup> Christe, K. O., Dixon, D. A., McLemore, D., Wilson, W. W., Sheehy, J. A., Boatz, J. A., *J. Fluorine Chem.*, **2000**, *101*, 151.
- <sup>14</sup> *Lewis Basicity and Affinity Scales: Data and Measurement*, Laurence, C., Gal, J.-F., John Wiley & Sons, Chichester, **2010**.
- <sup>15</sup> Power, P. P., Olmstead, M. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 4235.
- <sup>16</sup> (a) Gutmann, V., *Coord. Chem. Rev.*, **1975**, *15*, 207.



- 
- <sup>17</sup> Beckett, M. A., Strickland, G. C., Holland, J. R., Varma, K. S., *Polym. Commun.*, **1996**, *37*, 4629.; (b) Beckett, M. A., Brassington, D. S., Coles, S. J., Hursthouse, M. B., *Inorg. Chem. Commun.*, **2000**, *3*, 530.
- <sup>18</sup> Britovsek, G. J. P., Ugolotti, J., White, A. J. P., *Organometallics*, **2005**, *24*, 1685.
- <sup>19</sup> (a) Childs, R. F., Mulholland, D. L., Nixon, A., *Can. J. Chem.*, **1982**, *60*, 801.; (b) Luo, L., Marks, T. J., *Topics in Catalysis*, **1999**, *7*, 97.
- <sup>20</sup> Wittig, G., Rückert, A., *Liebigs Ann. Chem.*, **1950**, *566*, 101.
- <sup>21</sup> Wittig, G., Benz, E., *Chem. Ber.*, **1959**, 92.
- <sup>22</sup> Welch, G. C., Masuda, J. D., Stephan, D. W., *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 478.
- <sup>23</sup> Welch, G. C., Juan, R. R. S., Masuda, J. D. and Stephan, D. W., *Science*, **2006**, *314*, 1124.
- <sup>24</sup> Sikeresen aktiváltak N-H és H-H kötést karbének segítségével, pl.: Frey, G. D., Lavallo, V., Donnadiou, B., Schoeller, W. W., Bertrand, G., *Science*, **2007**, *316*, 439.
- <sup>25</sup> Welch, G. C., Stephan, D. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 1880.
- <sup>26</sup> Chase, P. A., Stephan, D. W., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 7433.
- <sup>27</sup> (a) Sajid, M., Klose, A., Birkmann, B., Liang, L., Schirmer, B., Wiegand, T., Eckert, H., Lough, A. J., Fröhlich, R., Daniliuc, C. G., Grimme, S., Stephan, D. W., Kehra G., Erker, G., *Chem. Sci.*, **2013**, *4*, 213.
- <sup>28</sup> (a) Neu, R. C., Otten, E., Lough, A., Stephan, D. W., *Chem. Sci.*, **2011**, *2*, 170; (b) Özgün, T., Chen, G.-Q., Daniliuc, C. G., McQuilken, A. C., Warren, T. H., Knitsch, R., Eckert, H., Kehr, G., Erker, G., *Organometallics*, **2016**, *35*, 3667.; (c) Cardenas, A. J. P., Culotta, B. J., Warren, T. H., Grimme, S., Stute, A., Fröhlich, R., Kehr, G., Erker, G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 7567.; (d) Kelly, M. J., Gilbert, J., Tirfoin, R., Aldridge, S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, 14094.; (e) Liedtke, R., Scheidt, F., Ren, J., Schirmer, B., Cardenas, A. J. P., Daniliuc, C. G., Eckert, H., Warren, T. H., Grimme, S., Kehr, G., Erker, G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 9014.; (f) Pereira, J. C. M., Sajid, M., Kehr, G., Wright, A. M., Schirmer, B., Qu, Z.-W., Grimme, S., Erker, G., Ford, P. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 513.
- <sup>29</sup> Összefoglalók: (a) Stephan, D. W., Erker, G., *Chem. Sci.*, **2014**, *5*, 2625.; (b) Bontemps, S., *Coord. Chem. Rev.*, **2016**, *308*, 117. (b) Curless, L. D., Clark, E. R., Cid, J., Del Grosso, A., Ingleson, M. J., *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, 10903.; (c) Courtemanche, M.-A., Pulis, A. P., Rochette, E., Legare, M.-A., Stephan, D. W., Fontaine, F.-G., *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, 9797.; (d) Cabrera, A. R., Rojas, R. S., Valderrama, M., Plüss, P., Berke, H., Daniliuc, C. G., Kehr, G., Erker, G., *Dalton Trans.*, **2015**, *44*, 19606.; (e) Chen, J., Falivene, L., Caporaso, L., Cavallo, L., Chen, E. Y.-X., *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, 5321.

- 
- <sup>30</sup> (a) Krupski, S., Kehr, G., Constantin, G., Erker, D. Erker, G., *Dalton Trans.*, **2016**, *45*, 6111.; (b) Chernichenko, K., Lindqvist, M., Kótai, B., Nieger, M., Sorochkina, K., Pápai, I., Repo, T., *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, 4860.
- <sup>31</sup> (a) Fleige, M., Mobus, J., vom Stein, T., Glorius, F., W. Stephan, D., *Chem. Commun.*, **2016**, *52*, 10830.; (b) Guo-Qiang Chen, G., Kehr, G., G. Daniliuc, C., Erker, G., *Org. Biomol. Chem.*, **2015**, *13*, 764.
- <sup>32</sup> Spies, P., Erker, G., Kehr, G., Bergander, K., Fröhlich, R., Grimme, S., Stephan, D. W. *Chem. Commun.*, **2007**, 5072.
- <sup>33</sup> Spies, P., Schwendemann, S., Lange, S., Kehr, G., Fröhlich, R., Erker, G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 7543.
- <sup>34</sup> a) Stute, A., Kehr, G., Fröhlich, R., Erker, G., *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 4288; b) Bertini, F., Lyaskovskyy, V., Timmer, B., de Kanter, M. Lutz, A., Ehlers, W., Slootweg, J. Ch., Lammertsma, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 201.; c) Chernichenko, K., Nieger, M., Leskelä, M., Repo, T., *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, 9029; d) Spies, P., Schwendemann, S., Lange, S., Kehr, G., Fröhlich, R., Erker, G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 7543.; e) Rosorius, Ch., Kehr, G., Fröhlich, R., Grimme, S., Erker, G., *Organometallics*, **2011**, *30*, 4211.
- <sup>35</sup> Axenov, K. V., Kehr, G., Fröhlich, R., Erker, G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 3454..
- <sup>36</sup> Sumerin, V., Schulz, F., Nieger, M., Atsumi, M., Wang, C., Leskelä, M., Pyykkö, P., Repo, T., Rieger, B., *J. Organomet. Chem.*, **2009**, *694*, 2654.
- <sup>37</sup> (a) Wang, H., Fröhlich, R., Kehr, G., Erker, G., *Chem. Commun.* **2008**, 5966.; (b) Ullrich, M., Lough, A. J., Stephan, D. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 52.
- <sup>38</sup> (a) Appelt, C., Westenberg, H., Bertini, F., Ehlers, A. W., Slootweg, J. C., Lammertsma, K., Uhl, W., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 3925.; (b) Boudreau, J., Courtemanche, M.-A., Fontaine, F.-G., *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 11131.; (c) Appelt, C., Slootweg, J. C., Lammertsma, K., Uhl, W., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 5911.; (d) Ménard, G., Stephan, D. W., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 4409.; (e) Ménard, G., Tran, L., Stephan, D. W., *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 13685.; (f) Uhl, W., Appelt, C., Wollschläger, A., Hepp, A., Würthwein, E.-U., *Inorg. Chem.*, **2014**, *53*, 8991.; (g) Uhl, W., Wegener, P., Layh, M., Hepp, A., Würthwein, E.-U., *Organometallics*, **2015**, *34*, 2455.; (h) Klöcker, H., Layh, M., Hepp, A., Uhl, W., *Dalton Trans.*, **2016**, *45*, 2031.; (i) Keweloh, L., Klöcker, H., Würthwein, E.-U., Uhl, W., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 3212.; (j) Hatnean, J. A., Thomson, J. W., Chaseb, P. A., Stephan, D. W., *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 301.

- 
- <sup>39</sup> Ganesamoorthy, C., Matthias, M., Bläser, D., Wölper, C., Schulz, S., *Dalton Trans.*, **2016**, 45, 11437.
- <sup>40</sup> (a) Honacker, C., Qu, Z.-W., Tannert, J., Layh, M., Hepp, A., Grimme, S., Uhl, W., *Dalton Trans.*, **2016**, 45, 6159.; (b) Yu, Y., Li, J., Liu, W., Yeb, Q., Zhu, H., *Dalton Trans.*, **2016**, 45, 6259.; (c) Li, J., Li, B., Liu, R., Jiang, L., Zhu, H., Roesky, H. W., Dutta, S., Koley, D., Liu, W., Ye, Q., *Chem. Eur. J.*, **2016**, 22, 14499.
- <sup>41</sup> (a) Hergyűrúton, T. J., Ward, B. J., Doyle, L. R., McDermott, J., A. White, J. P., Hunt, P. A., Ashley, A. E., *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 12753.; (b) Waerder, B., Pieper, M., Körte, L. A., Kinder, T. A., Mix, A., Neumann, B., Stammler, H.-G., Mitzel, N. W., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54, 13416.; (c) Weicker, S. A., Stephan, D. W., *Chem. Eur. J.*, **2015**, 21, 13027.
- <sup>42</sup> (a) Bayne, J. M., Stephan, D. W., *Chem. Soc. Rev.*, **2016**, 45, 765.; (b) Postle, S., Podgorny, V., Stephan, D. W., *Dalton Trans.*, **2016**, 45, 14651.
- <sup>43</sup> (a) Stephan, D. W., Erker, G., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 46. (b) Stephan, D. W., Erker, G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54, 6400.
- <sup>44</sup> Mohr, J., Oestreich, M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53, 13278.
- <sup>45</sup> Paradies, J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53, 3552.
- <sup>46</sup> Segawa, Y., Stephan, D. W., *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 11963.
- <sup>47</sup> Xing, J.-Y., Buffet, J.-C., Rees, N. H., Nørby, P., O'Hare, D., *Chem. Commun.*, **2016**, 52, 10478.
- <sup>48</sup> D Chen, D., Klankermayer, J., *Chem. Commun.*, **2008**, 2130.
- <sup>49</sup> Chen, D., Wang, Y., Klankermayer, J., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2010**, 49, 9475.
- <sup>50</sup> Liu, Y., Du, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 6810.
- <sup>51</sup> Wei, S., Du, H., *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 12261.
- <sup>52</sup> Zhang, Z., Du, H., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 623.
- <sup>53</sup> Lindqvist, M., Borre, K., Axenov, K., Kótai, B., Nieger, M., Leskela, M., Pápai, I., Repo, T., *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 4038.
- <sup>54</sup> Scott, D. J., Fuchter, M. J., Ashley A. E., *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, 46, 5689.
- <sup>55</sup> (a) McCahill, J. S. J., Welch, G. C., Stephan, D. W., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 4968.; (b) Moroz, A., Sweany, R. L., Whittenburg, S. L., *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 1352.
- <sup>56</sup> Rokob, T. A., Hamza, A., Stirling, A., Soós, T. and Pápai, I., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2008**, 47, 2435.
- <sup>57</sup> Rokob, T. A., Hamza, A., Pápai, I., *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 10701.

- 
- <sup>58</sup> Greb, L., Tussing, S., Schirmer, B., Ona-Burgos, P., Kaupmees, K., Lokov, M., Leito, I., Grimme, S., Paradies, J., *Chem. Sci.*, **2013**, *4*, 2788.
- <sup>59</sup> Mahdi, T., Heiden, Z. M., Grimme, S. and Stephan, D. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 4088.
- <sup>60</sup> Tussing, S., Kaupmees, K., Paradies, J., *Chem. Eur. J.*, **2016**, *22*, 7422.
- <sup>61</sup> (a) Erős, G., Mehdi, H., Pápai, I., Rokob, T. A., Király, P., Tárkányi, G., Soós, T.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 6559.; (b) Erős, G., Nagy, K., Mehdi, H., Pápai, I., Nagy, P., Király, P., Tárkányi, G., Soós, T., *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*, 574.
- <sup>62</sup> Soós, T., *Pure Appl. Chem.*, **2011**, *83*, 667.
- <sup>63</sup> Longobardi, L. E., Tang, C. and Stephan, D. W., *Dalton Trans.*, **2014**, *43*, 15723.; (b) Bergquist, C., Bridgewater, B. M., Harlan, C. J., Norton, J. R., Friesner, R. A. Parkin, G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 10581.
- <sup>64</sup> Nyhlén, J. Privalov, T., *Dalton Trans.*, **2009**, *29*, 5780.
- <sup>65</sup> Lindqvist, M., Sernala, N., Sumerin, V., Chernichenko, K., Leskelä, M. Repo, T., *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, 4310-4312.
- <sup>66</sup> Longobardi, L. E. Tang, C. Stephan, D. W., *Dalton Trans.*, **2014**, *43*, 15723.
- <sup>67</sup> Gyömöre, Á., Bakos, M., Földes, T., Pápai, I., Domján, A., Soós, T., *ACS Catal.*, **2015**, *5*(9), 5366.
- <sup>68</sup> Scott, D. J., Simmons, T. R., Lawrence, E. J., Wildgoose, G. G., Fuchter, M. J., Ashley, A. E., *ACS Catal.*, **2015**, *5*(9), 5540.
- <sup>69</sup> Mahdi, T., Stephan, D. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 15809.
- <sup>70</sup> Scott, D. J., Phillips, N. A., Sapsford, J. S., Deacy, A. C., Fuchter, M. J., Ashley, A. E., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 14738.
- <sup>71</sup> (a) Bergquist, C., Bridgewater, B. M., Harlan, C. J., Norton, J. R., Friesner, R. A., Parkin, G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 10581.; (b) Di Saverio, A., Focante, F., Camurati, I., Resconi, L., Behelli, T., D'Alfonso, G., Donghi, D., Maggioni, D., Mercandelli, P., Sironi, A., *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 5030.
- <sup>72</sup> Thomson, J. W., Hatnean, J. A., Hastie, J. J., Pasternak, A., Stephan, D. W., Chase, P. A., *Org. Process Res. Dev.*, **2013**, *17*, 1287.
- <sup>73</sup> (a) Fasano, V., Radcliffe, J. E., Ingleson, M. J., *ACS Catal.*, **2016**, *6*, 1793.; (b) Fasano, V., Ingleson, M. J., *Chem. Eur. J.*, **2017**, *23*, 2217.
- <sup>74</sup> Britovsek, G. J. P., Ugoletti, J., White, A. J. P., *Organometallics*, **2005**, *24*, 1685.
- <sup>75</sup> Brown, H. C., Schlesinger, H. I., Cardon, S. Z., *J. Am. Chem. Soc.*, **1942**, *64*, 325.

- 
- <sup>76</sup> Ashley, A. E., Herrington, T. J., Wildgoose, G. G., Zaher, H., Thompson, A. L., Rees, N. H., Krämer, T., O'Hare, D., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133* (37), 14727.
- <sup>77</sup> Zhao, H., Reibenspiesa, J. H., Gabbai, F. P., *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 608.
- <sup>78</sup> Janesko, B. G., *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6*, 1825.
- <sup>79</sup> Dorkó, É.; Varga, E.; Gáti, T.; Holczbauer, T.; Pápai, I.; Mehdi, H.; Soós, T.; *Synlett*, **2014**, *25*, 1525-1528.
- <sup>80</sup> Leermann, T., Leroux, F. R., Colobert, F., *Org. Lett.*, **2011**, *13*, 4479–4481.
- <sup>81</sup> Similar compound: Furukawa, T., Tobiszu, M., Chatani, N., *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 12211–12214.
- <sup>82</sup> Darses, S.; Michaud, G.; Genet, J-P., *Eur. J. Org. Chem.*, **1999**, 1875 - 1883.
- <sup>83</sup> Novartis AG Patent US6291523 B1, **2001**.
- <sup>84</sup> Everett, R. K., Wolfe, J. P., *Tetrahedron Lett.*, **2015**, *56*, 3393.
- <sup>85</sup> Cheng, C., Brookhart, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134* (28), 11304.
- <sup>86</sup> Nisanci, B., Ganjehyana, K., Metina, Ö., Dastana, A., Török, B., *J. Mol. Catal. A*, **2015**, *409*, 191.
- <sup>87</sup> Ramachandran, P. V., Gagare, P. D., Sakavuyi, K., Clark, P., *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 3167.
- <sup>88</sup> Das, S., Join, B., Junge, K., Beller, M., *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 2683.
- <sup>89</sup> Valant, C., Maillet, E., Bourguignon, J.-J., Bucher, B., Utard, V., Galzi, J.-L., Hibert, M., *J. Med. Chem.* **2009**, *52*, 5999.
- <sup>90</sup> Harada, S., Kowase, N., Tabuchi, N., Taguchi, T., Dobashi, Y., Dobashi, A., Hanzawa, Y., *Tetrahedron*, **1998**, *54*, 753.
- <sup>91</sup> Lindqvist, M., Borre, K., Axenov, K., Kótai, B., Nieger, M., Leskelä, M., Pápai, I., Repo, T., *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4038.
- <sup>92</sup> Hanada, S., Ishida, T., Motoyama, Y., Nagashima, H., *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 7551.
- <sup>93</sup> Blackburn, L., Taylor, R. J. K., *Org. Lett.*, **2001**, *3*, 1367.
- <sup>94</sup> Wu, J., Tang, W., Pettman, A., Xiao, J., *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 35.
- <sup>95</sup> Walsh, D. A., Smisman, E. E., *J. Org. Chem.*, **1974**, *39*(25), 3705.
- <sup>96</sup> Zhang, T., Zhang, Y., Zhang, W., Luo, M. *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 2775.
- <sup>97</sup> Xie, W., Zhao, M., Cui, C., *Organometallics* **2013**, *32*, 7440.
- <sup>98</sup> Cabral, S., Hulina, B., Kawai, M., *Tetrahedron Lett.*, **2007**, *48*, 7134.
- <sup>99</sup> Grishina, G. V., Lukyanenko, E. R., Borisenko, A. A., *Russian J. Org. Chem.*, **2005**, *41*, 807.

---

<sup>100</sup> Nugent, T. C., Ghosh, A. K., Wakchaure, V. N., Mohantya, R. R., *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1289.

<sup>101</sup> *Reductions by the Alumino- and Borohydrides in Organic Synthesis*, Seyden-Penne, J., Wiley-VCH, Inc., **1997**.

<sup>102</sup> *Heterogén palládium katalizált redukív aminálás*: (a) Wei, S.Y., Dong, Z.P., Ma, Z.Y., Sun, J., Ma, J. T., *Catal. Commun.*, **2013**, *30*, 40.; (b) Srivani, A., Prasad, P.S.S., Lingaiah, N., *Catal. Lett.*, **2012**, *142*, 389.; (c) Drinkel, E. E., Campedelli, R. R., Manfredi, A. M., Fiedler, H.D., Nome, F., *J. Org. Chem.*, **2014**, *79*, 2574.

<sup>103</sup> (a) *Iridium*: Mizuta, T., Sakaguchi, S., Ishii, Y., *J. Org. Chem.*, **2005**, *70* (6), 2195.; b) *Indium*: Lee, O.-Y., Law, K.-L., Yang, D., *Org. Lett.*, **2009**, *11* (15), 3302.; (c) *Kobalt*: Kumar, V., Sharma, U., Verma, P.K., Kumar, N., Singh, B., *Adv. Synth. Catal.*, **2012**, *354*, 870. (d) *Vas*: Pagnoux-Ozherelyeva, A., Pannetier, N., Mbaye, M.D., Gaillard, S., Renaud, J.L., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 4976.; (e) *PdNi nanorészecskék*: Nisanci, B., Ganjehyan, K., Metin, Ö., Dastan, A., Török, B., *J. Mol. Catal A*, **2015**, *409*, 191.; (f) *Ruténium*: Hamid, M. H. S. A., Allen, C. L., Lamb, G. W., Maxwell, A. C., Maytum, H. C., Watson, A. J. A., Williams, J. M. J., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1766.

<sup>104</sup> A B3LYP-D3 funkcionál: (a) Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200. (b) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785. (c) Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098. (d) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648. (e) Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623; (f) Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.

<sup>105</sup> Marenich, A. V.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6378.

<sup>106</sup> Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cancès, E. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1999**, *464*, 211.

<sup>107</sup> Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.;

---

Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09*, Revision A.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.



## ADATLAP

### a doktori értekezés nyilvánosságra hozatalához\*

#### I. A doktori értekezés adatai

A szerző neve: Dorkó Éva

MTMT-azonosító: 10027332

A doktori értekezés címe és alcíme: Szerkezeti finomhangolás a frusztrált Lewis-párok kémiájában

DOI-azonosító 46: 10.15476/ELTE.2017.197

A doktori iskola neve: Kémia Doktori Iskola

A doktori iskolán belüli doktori program neve: Szintetikus, anyagtudomány, biomolekuláris kémia

A témavezető neve és tudományos fokozata: Dr. Soós Tibor PhD

A témavezető munkahelye: Magyar Tudományos Akadémia Természettudományi Kutató Központ

#### II. Nyilatkozatok

##### 1. A doktori értekezés szerzőjeként

a) hozzájárulok, hogy a doktori fokozat megszerzését követően a doktori értekezésem és a tézisek nyilvánosságra kerüljenek az ELTE Digitális Intézményi Tudástárban. Felhatalmazom a Természettudományi kar Dékáni Hivatali Doktori, Habilitációs és Nemzetközi Ügyek Csoportjának ügyintézőjét, hogy az értekezést és a téziseket feltöltse az ELTE Digitális Intézményi Tudástárba, és ennek során kitöltse a feltöltéshez szükséges nyilatkozatokat.

b) kérem, hogy a mellékelt kérelemben részletezett szabadalmi, illetőleg oltalmi bejelentés közzétételéig a doktori értekezést ne bocsássák nyilvánosságra az Egyetemi Könyvtárban és az ELTE Digitális Intézményi Tudástárban;

c) kérem, hogy a nemzetbiztonsági okból minősített adatot tartalmazó doktori értekezést a minősítés (dátum)-ig tartó időtartama alatt ne bocsássák nyilvánosságra az Egyetemi Könyvtárban és az ELTE Digitális Intézményi Tudástárban;

d) kérem, hogy a mű kiadására vonatkozó mellékelt kiadó szerződésre tekintettel a doktori értekezést a könyv megjelenéséig ne bocsássák nyilvánosságra az Egyetemi Könyvtárban, és az ELTE Digitális Intézményi Tudástárban csak a könyv bibliográfiai adatait tegyék közzé. Ha a könyv a fokozatszerzést követően egy évig nem jelenik meg, hozzájárulok, hogy a doktori értekezésem és a tézisek nyilvánosságra kerüljenek az Egyetemi Könyvtárban és az ELTE Digitális Intézményi Tudástárban.

##### 2. A doktori értekezés szerzőjeként kijelentem, hogy

a) az ELTE Digitális Intézményi Tudástárba feltöltendő doktori értekezés és a tézisek saját eredeti, önálló szellemi munkám és legjobb tudomásom szerint nem sértem vele senki szerzői jogait;

b) a doktori értekezés és a tézisek nyomtatott változatai és az elektronikus adathordozón benyújtott tartalmak (szöveg és ábrák) mindenben megegyeznek.

3. A doktori értekezés szerzőjeként hozzájárulok a doktori értekezés és a tézisek szövegének plágiumkereső adatbázisba helyezéséhez és plágiumellenőrző vizsgálatok lefuttatásához.

Kelt: Budapest, 2017. január 12.

.....Dorkó Éva.....  
a doktori értekezés szerzőjének aláírása

\*ELTE SZMSZ SZMR 12. sz. melléklet