



Tudományos diákköri dolgozat

α -AMINOFOSZFIN-OXIDOK SZINTÉZISE ÉS P-LIGANDUMKÉNT TÖRTÉNŐ FELHASZNÁLÁSA

Készítette:

Tripolszky Anna
I. évf. MSc. gyógyszervegyész-mérnök hallgató

Témavezetők:

Dr. Keglevich György
egyetemi tanár

Dr. Bálint Erika
tudományos munkatárs

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Szerves Kémia és Technológia Tanszék

2015

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani témavezetőimnek, Dr. Keglevich György egyetemi tanárnak, amiért kutatómunkámat a Szerves Kémia és Technológia Tanszék foszfororganikus és környezetbarát szintézisekkel foglalkozó kutatócsoportjában lehetővé tette, mindvégig figyelemmel kísérte, segítette és Dr. Bálint Erika tudományos munkatársnak a bátorításáért, hasznos tanácsaiért és kiemelkedő segítőkészségéért.

Hálával tartozom Dr. Mucsi Zoltánnak a kvantumkémiai számítások elvégzéséért, a röntgendiffrakciós mérésekért pedig Dr. Konstantin Karaghiosoff professzornak és Dr. Czugler Mátyásnak szeretnék köszönetet mondani.

Köszönetemet fejezem ki Dr. Kollár Lászlónak és Dr. Pongrácz Péternek a katalitikus vizsgálatok elvégzéséért.

Hálával tartozom Jablonkai Erzsébet doktorjelöltnek és Tajti Ádám doktoránsnak a kísérleti munkámban nyújtott rengeteg segítségért és türelmükért.

Végül, de nem utolsó sorban köszönöm Dr. Grün Alajosnak, Csuka Anitának, illetve a laborban dolgozó összes hallgatótársamnak, hogy laboratóriumi munkám során a segítségemre voltak, és bármikor bizalommal fordulhattam hozzájuk.

1. Tartalomjegyzék

2.	Bevezetés.....	3
3.	Irodalmi előzmények.....	4
3.1.	Kabachnik–Fields-reakciókról általánosságban.....	4
3.2.	Kabachnik–Fields-reakciók reakciók lehetséges mechanizmusai.....	4
3.3.	Kabachnik–Fields-reakciók csoportosítása.....	6
3.4.	Kabachnik–Fields-reakciók megvalósítása katalizátorokkal és azok nélkül.....	7
3.4.1.	Reakciók dialkil-foszfittokkal.....	7
3.4.2.	Reakciók szekunder foszfin-oxidokkal.....	9
3.5.	Kabachnik–Fields-reakciók mikrohullámú körülmények között.....	9
3.6.	Kétszeres Kabachnik–Fields-reakciók.....	11
3.7.	Foszfortartalmú ligandumokról általában.....	13
3.7.1.	Kétfogú P-ligandumok előállítása Kabachnik–Fields- és analóg reakciókkal.....	13
3.7.2.	Stabilizálás borán komplexként.....	14
3.8.	Bisz(foszfinometil)-aminok felhasználása átmenetifém-komplexekben.....	15
3.9.	Dialkil- és diarilfoszfin-oxidok előállítása Grignard-reakcióval.....	16
4.	Kísérleti rész.....	17
4.1.	Foszfin-oxidok előállítása.....	17
4.2.	Kabachnik–Fields-reakciók megvalósítása.....	18
4.3.	Kétszeres Kabachnik–Fields-reakciók megvalósítása.....	20
4.4.	Átmenetifém-komplexek szintézise.....	22
4.4.1.	Deoxigénezés.....	22
4.4.2.	Átmenetifém-komplexek előállítása.....	23
4.4.3.	Borán-komplexek előállítása.....	25
4.4.4.	Platina-komplexek térszerkezete.....	25
4.4.5.	A platina-komplexek katalitikus aktivitásának vizsgálata.....	28
5.	Kísérletek részletes leírása.....	30
5.1.	Alkalmazott készülékek leírása.....	30
5.2.	Általános előirat a foszfin-oxidok előállítására.....	30
5.3.	Általános előirat az aminometil-dibenzil- és aminometil-di(<i>p</i> -tolil)foszfin-oxidok előállítására.....	31
5.4.	Általános előirat az <i>N,N</i> -bisz(dibenzil-, di- <i>p</i> -tolil-, illetve di- <i>o</i> -tolilfoszfinoil-metil)-aminok előállítására.....	34
5.5.	Általános előirat a bisz(dibenzil- vagy di(<i>p</i> -tolil)foszfinometil)-benzil-amin-borán-komplex előállítására.....	37
5.6.	Általános előirat gyűrűs átmenetifém-komplexek előállítására.....	37
5.7.	Hidroformilezési kísérletek általános előirata.....	40
6.	Összefoglalás.....	41
7.	Irodalomjegyzék.....	43

2. Bevezetés

A 2012/2013-as tanév őszi félévében kapcsolódtam be a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Szerves Kémia és Technológia Tanszék Dr. Keglevich György egyetemi tanár vezetésével működő környezetbarát és foszfororganikus kutatócsoport tevékenységébe. Munkám során Dr. Bálint Erika tudományos munkatárs volt közvetlen segítségemre.

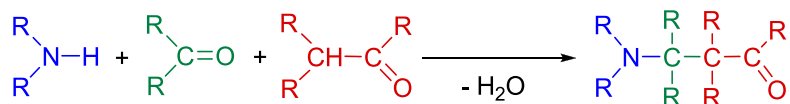
Kutatómunkám során aminofoszfin-oxidok előállításának és hasznosíthatóságának vizsgálatát kaptam feladatul. Ezek a vegyületek az α -aminofoszfonátok analogonjai, melyek sok esetben biológiai aktivitással rendelkeznek. A célvegyületek előállítását, a kutatócsoportunkban már korábban is tanulmányozott, Kabachnik–Fields-reakciókkal kívántuk megvalósítani. Törekedve a zöldkémia alaptörvényeinek való megfelelésre, a kondenzációkat mikrohullámú körülmények között, katalizátor nélkül hajtottuk végre. A reakcióelegy homogenitásának biztosítása érdekében oldószerként kis mennyiségű acetonitrilt alkalmaztunk.

Célunk egyrészt a keletkező új vegyületek kipreparálása és spektroszkópiás jellemzése volt, másrészt az előállított bisz(aminofoszfin-oxidok) foszfor-ligandumként történő hasznosítása átmenetifém-komplexek szintézisében.

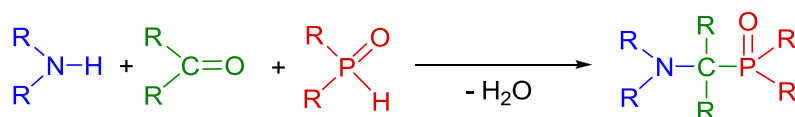
3. Irodalmi előzmények

3.1. Kabachnik–Fields-reakciókról általánosságban

A hagyományos Mannich-reakció alatt három komponens, egy amin, egy oxovegyület (aldehid vagy keton) és egy alkilcsoportot tartalmazó keton kondenzációját értjük.



A Kabachnik–Fields-, vagy más néven foszfa-Mannich reakció ennek analógiájára megy végbe oly módon, hogy az alkilcsoportot tartalmazó keton helyett valamilyen foszfor-tartalmú származék (a legtöbb esetben dialkil-foszfit) a reagens [1,2].



Kabachnik és *Fields* kutatócsoportjai egymástól függetlenül fedezték fel a reakciót, amely az α -aminofoszfónátok új, a korábbiaknál gyorsabb, atomhatékonyabb és könnyebben megvalósítható előállítását tette lehetővé [1,2]. Felfedezői tiszteletére általában Kabachnik–Fields-reakcióként említik a szakirodalomban.

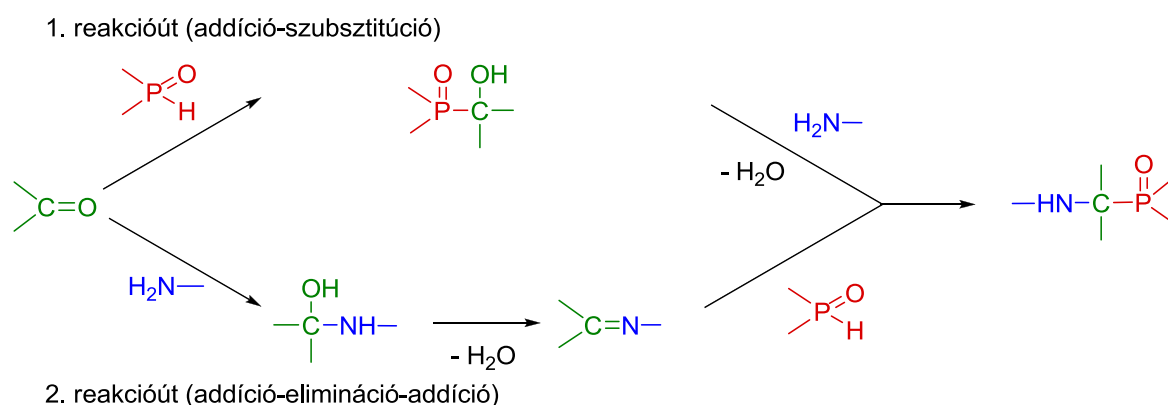
A háromkomponensű kondenzáció termékei az α -aminofoszfónátok, melyek az α -aminosavak strukturális analogonjai. Potenciális biológiai aktivitásuk miatt szintézisük napjainkban felértékelődött [3-5]. Felhasználhatók antibiotikumokként, antibakteriális készítményekként, vírus-, illetve rákellenes szerekként [6-13]. A mezőgazdaságban rovar-, illetve gombaölő szerként, valamint gyomirtókként alkalmazhatók [14,15].

A reakció felfedezése óta számos közlemény jelent meg a témában, melyek a reagensek változtatása mellett, a reakciókörülmények optimalizálásával is foglalkoznak. A kondenzációkat sok esetben speciális katalizátorok jelenlétében és oldószerben hajtották végre, ami pluszkiöltséget és környezeti terhelést jelent [16-23]. A zöldkémia fontosságának felismerésével azonban, egyre inkább előtérbe kerülnek a katalizátor nélkül, mikrohullámú körülmények között is megvalósítható foszfa-Mannich reakciók [24-31].

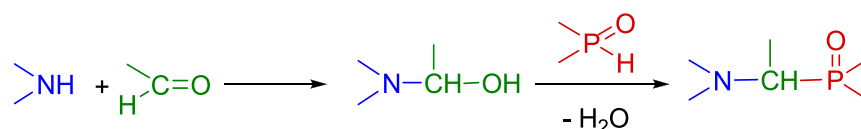
3.2. Kabachnik–Fields-reakciók reakciók lehetséges mechanizmusai

A Kabachnik–Fields-reakciókat leíró első publikációkban a legtöbb esetben nem fektettek külön hangsúlyt a mechanizmus vizsgálatára, csupán értelmezni próbálták a kondenzáció lejátszódását. Miközben a lépések sorrendjére próbáltak következtetni, két lehetséges reakcióút merült fel.

Kabachnik és *Medved* szerint először a foszfortartalmú reagens addicionálódik a karbonilvegyület C=O kötésére, majd az így keletkezett α -hidroxifoszfónát hidroxilcsoportja aminocsoportra cserélődik, tehát egy addíciós-szubsztitúciós mechanizmusról beszélhetünk (1. reakcióút) [32]. *Fields* és kutatócsoportja, ezzel szemben addíciós-eliminációs-addíciós reakciót feltételezett, mely szerint, először az amin és az aldehid komponensek lépnek kölcsönhatásba a Mannich-reakcióval analóg módon, ezután a képződött α -aminoalkohol reagál a $>P(O)H$ vegyülettel [15]. A folyamat primer aminok esetén az α -aminoalkohol dehidratációja során keletkező imin intermedieren keresztül megy végbe (2. reakcióút).



Szekunder aminok esetén nincs lehetőség az imin képződésre, így *Fields* az alábbi utat javasolta:



Az elmúlt néhány évtizedben jó néhány reakciókinetikai és spektroszkópiás vizsgálatot végeztek a pontos mechanizmuskép felállítása érdekében [33-35].

Gancarz kísérletei során azt tapasztalta, hogy a reakció útja erősen függ a karbonilvegyület elektrofilitásától [36]. Elmélete szerint a foszfortartalmú reagens, mint lágy nukleofil és az amin, mint kemény nukleofil versengenek az elektrofil oxovegyületért. Tehát egy lágy elektrofilitású karbonilvegyület, a lágy nukleofilitású foszfittal (1. reakcióút), míg egy kemény elektrofil a kemény nukleofilitású aminokkal fog előbb kölcsönhatásba lépni (2. reakcióút).

Krutikov kutatócsoportjával ^{31}P NMR vizsgálatok alapján arra jutott, hogy a reakcióban résztvevő amin báziserőssége is befolyásolja a mechanizmust [37]. Magas bázicitású ($pK_a > 6$) aminok esetén hidroxifoszfónát köztiterméken át (1. reakcióút), alacsonyabb bázicitású ($pK_a < 6$) aminok esetén imin-intermedieren keresztül (2. reakcióút) megy végbe a kondenzáció. *Cherkasov* és *Galkin* összefoglaló cikkükben tovább finomították ezt a feltételezést [38].

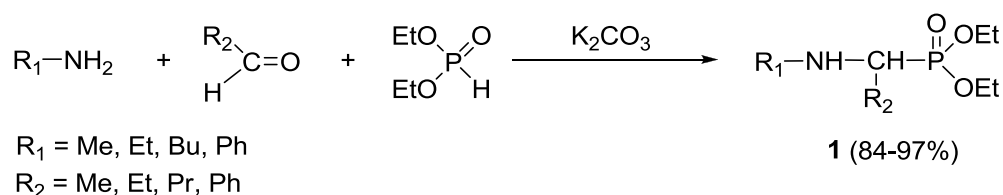
Kutatócsoportunkban is végeztek vizsgálatokat a kérdéses reakcióút felderítésére [39]. Ciklohexil-, illetve *n*-propil-amint benzaldehyddel és dietil-foszfitral reagáltattak [40,41]. A kondenzációt 80 °C-on, acetonitrilben hajtották végre. A reakciót *in situ* Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópiával követték. A 3D IR spektrumok alapján megállapították, hogy a reakciók imin-intermedieren keresztül mentek végbe.

A Kabachnik–Fields-reakció mechanizmusára nincs általánosan elfogadott elmélet. Valószínűsíthető, hogy az aktuális mechanizmust a reakcióban résztvevő mindhárom komponens befolyásolja, erősen függ azok kémiai sajátosságaitól.

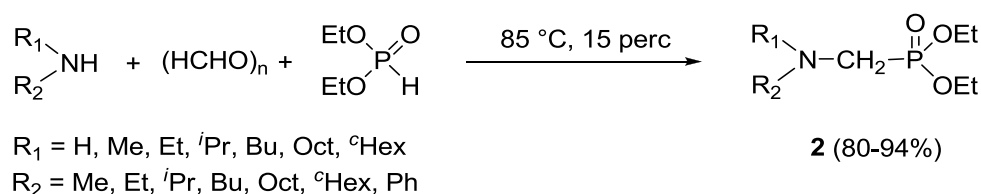
3.3. Kabachnik–Fields-reakciók csoportosítása

A Kabachnik–Fields-reakciókat csoportosíthatjuk a résztvevő amin rendősége alapján: léteznek primer-, illetve szekunder aminnal, valamint ammóniával lejátszódó változatok.

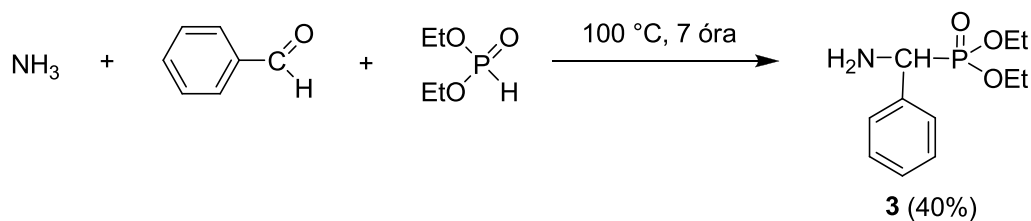
Elsőként *Fields* és munkatársai végeztek kísérleteket primer aminokkal [2]. A szintézisekben kálium-karbonát jelenlétében reagáltatták a primer aminokat dietil-foszfitral és egy aldehiddel vagy ketonnal. Az exoterm reakció során magas hozammal keletkeztek a várt α -aminofoszfónátok (**1**). A pontos reakciókörülmények nem szerepelnek a publikációban.



Fields és kutatócsoportja a kondenzációt különböző szekunder aminokkal, paraformaldehiddel és dietil-foszfitral is megvalósította. A szintézisek során szintén jó termeléssel jutottak a várt termékekhez (**2**).



Az aminokhoz képest az ammónia a vártnál kisebb reakcióképességet mutatott. *Kabachnik* és munkatársai ekvimoláris arányban reagáltattak egymással ammóniát, benzaldehydet és dietil-foszfitot. [32]. A kondenzációkat azonban a primer, illetve szekunder aminokhoz képest csak jelentősen kisebb hatékonysággal tudták megvalósítani.



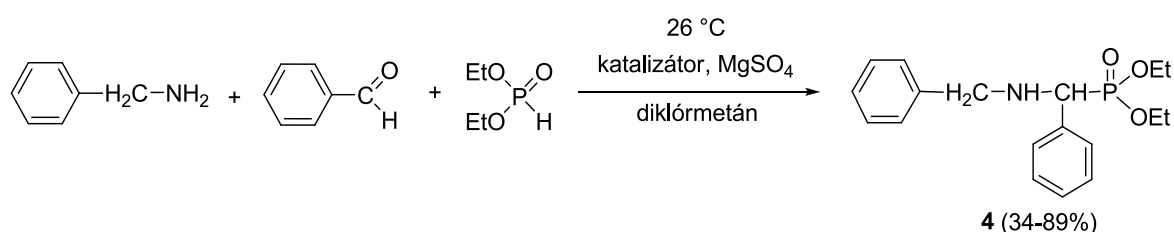
3.4. Kabachnik–Fields-reakciók megvalósítása katalizátorokkal és azok nélkül

3.4.1. Reakciók dialkil-foszfítokkal

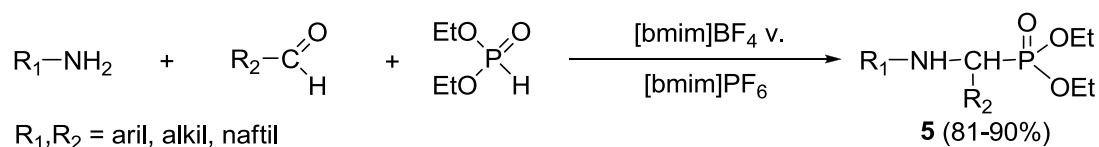
1980-as években számos olyan cikket publikáltak, melyekben valamilyen bázissal vagy savval katalizálták a kondenzációt. Ezekkel a vegyületekkel a dialkil-foszfítok addíciója segíthető elő az átmeneti termékként keletkezett iminekre. Bázisként általában alkálifém-alkoxidokat használtak, az egyik legmegfelelőbbnek a nátrium-etilát bizonyult [42].

Laschat és *Kunz* kutatásaik során a Lewis-savak (SnCl_4 , ZnCl_2 , MgBr_2) foszfa-Mannich reakcióra gyakorolt kedvező katalitikus hatását vizsgálták [17]. A módszerek komoly hátránya, hogy a kondenzációkat nem lehet egy edényben („one pot”) megvalósítani, mivel a reakcióelegyben lévő amin és a keletkező víz elbontja, deaktiválja a Lewis-savakat.

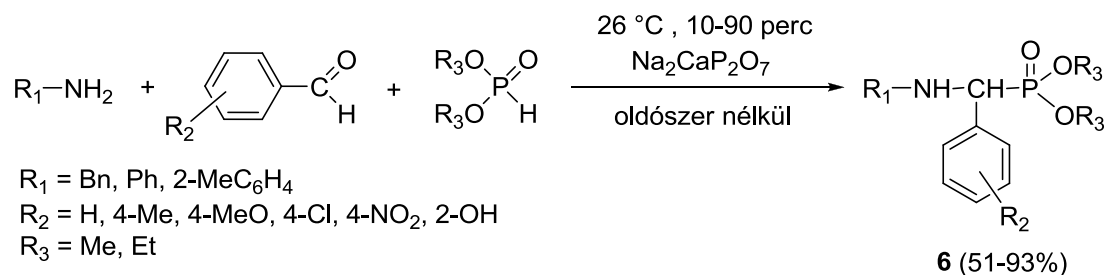
A későbbiekben sorra jelentek meg olyan közlemények, melyekben a Kabachnik–Fields-reakciók végrehajtásához különleges katalizátorokat kerestek. *Qian* és *Huang* kínai kutatók, például, különböző lantanoid-triflát (Yb , Sm , Sc , La) katalizátorokat alkalmaztak [43]. Az említett vegyületek valóban előnyösebbnek bizonyultak a hagyományos Lewis-sav katalizátorokhoz képest, hiszen vízben stabilak, és így a kondenzáció után regenerálhatók. Azonban felettébb drágák, ugyanis ritka, nehezen hozzáférhető fémeket tartalmaznak. Ráadásul ezen reakciók jelentős részénél a környezetet terhelő hagyományos oldószereket alkalmaztak.



Yadav az előbbieknél zöldebb, de szintén költséges módon állított elő α -aminofoszonátokat (**5**). A foszfa-Mannich reakciók elősegítésére oldószerként és katalizátorként is szolgáló ionos folyadékokat alkalmazott [44].

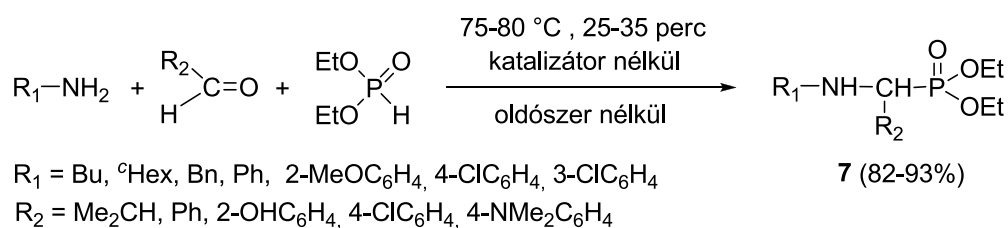


Zahouily és kutatótársai fedezték fel, hogy egyes szintetikus foszfátok is elősegíthetik az oxovegyület, az amin és a dialkil-foszfít kondenzációját [45]. $Na_2CaP_2O_7$ katalizátor jelenlétében a reakciók szobahőmérsékleten, 51-93%-os termeléssel mentek végbe.

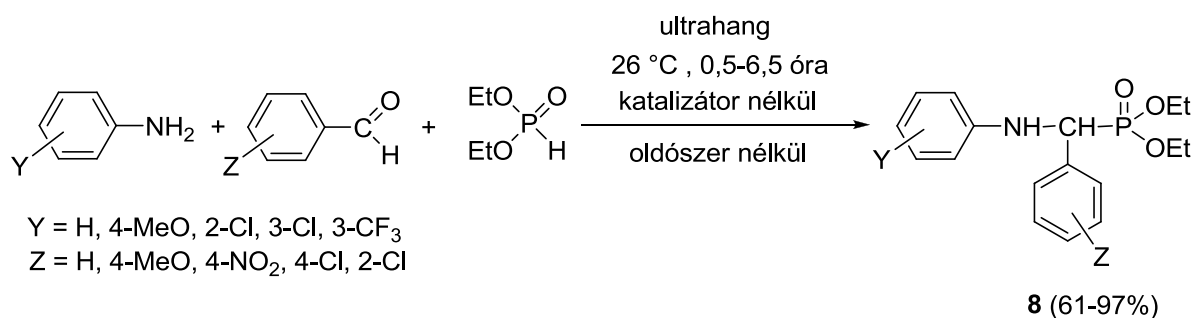


Később bizonyították, hogy hasonló körülmények között egyszerűbb természetes foszfátok és nátrium-fluorid is katalizálhatják a reakciót [46].

Mindezen publikációk annak ellenére jelentek meg, hogy *Ranu* és *Hajra* kutatócsoportja már 2002-ben felismerte, hogy a primer amin, az aldehid vagy keton és a dietil-foszfít kondenzációját 75-80 °C-on végezve nincs szükség sem katalizátor, sem oldószer alkalmazására [47]. Ily módon, tisztán és atomhatékonyan, 82-93%-os termeléssel sikerült a kívánt α -aminofoszonátokat (**7**) előállítaniuk.



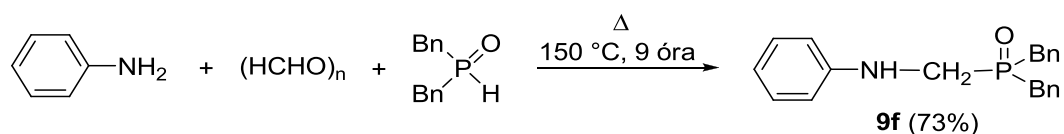
Xia és *Lu* kínai kutatók szintén oldószer- és katalizátormentes körülmények között vizsgálták aromás aminok és aldehidek dietil-foszfittal történő reakcióit [48]. A kondenzációkat ultrahang besugárzásával segítették elő.



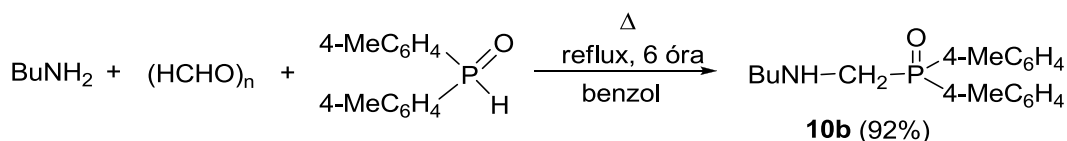
3.4.2. Reakciók szekunder foszfin-oxidokkal

Míg a dialkil-foszfítokkal megvalósított Kabachnik–Fields-reakciók számos közleményben szerepelnek, melyekben részletesen tárgyalják a reakció körülményeit, addig a szekunder foszfin-oxidokat, mint modellvegyületeket, csak néhány publikációban említik.

Petrov kutatócsoportjában a kondenzációt anilinnel, paraformaldehiddel és dibenzilfoszfin-oxiddal valósították meg [49]. A reakció során az anilint háromszoros feleslegben alkalmazták és a feldolgozás során a felesleget desztillációval távolították el. A várt termékhez (**9f**) 73%-os termeléssel jutottak. A fenilaminometil-dibenzilfoszfin-oxidot hidroximetil-foszfin-oxid intermediéren keresztül szintén előállították [50].



Cherkasov és munkatársai butil-amint, paraformaldehidet reagáltattak di-*p*-tolil-foszfin-oxiddal [51]. A reakciót benzolban forralva hajtották végre.



3.5. Kabachnik–Fields-reakciók mikrohullámú körülmények között

A mikrohullámú (MW) technika első szerves kémiai alkalmazása 1986-ra tehető [52,53]. Kezdetben háztartási MW készülékekben végeztek reakciókat, melyekben a hőmérséklet mérésére, szabályzására nem volt lehetőség, ebből adódóan a kísérletek nehezen voltak reprodukálhatóak, illetve gyakran baleseteket okoztak. A 2000-es évektől kezdődően fokozatosan jelentek meg a biztonságos, közvetlenül kémiai célokra használható MW reaktorok [54,55]. A zöldkémia előtérbe kerülésével a MW technika népszerűvé és széles körben elterjedté vált [56,57].

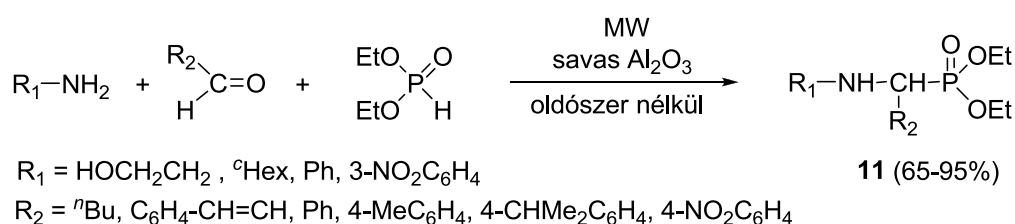
A mikrohullám elektromágneses sugárzás, melynek frekvenciatartománya 0,3 GHz-től 300 GHz-ig terjed. Tudományos célokra, a radar és telekommunikációs sugárzásokkal fellépő interferencia elkerülésének érdekében, a 2,45 GHz frekvenciájú hullámot használják. A mikrohullám energiája olyan kicsi, hogy csak a molekulák forgására van hatással, kovalens kötések felszakadásával nem kell számolnunk.

A MW sugárzás legnagyobb előnye, hogy jelentősen növeli a reakciósebességet, és általában nagyobb szelektivitást biztosít a hatékony hőközlésnek köszönhetően. Egyfajta molekuláris fűtésről van szó, miközben a részecskék felveszik az elektromágneses tér irányát

és frekvenciáját, súrlódnak egymással, tehát hő keletkezik. Hőérzékeny molekulák reakciói is megvalósíthatók, hiszen ezen technika alkalmazásával kíméletes fűtés biztosítható. A reakcióelegyben statisztikus eloszlásban fellépő lokális túlmelegedések miatt, a reakciók – a hagyományos melegítéshez képest – gyorsabban játszódnak le [58-60].

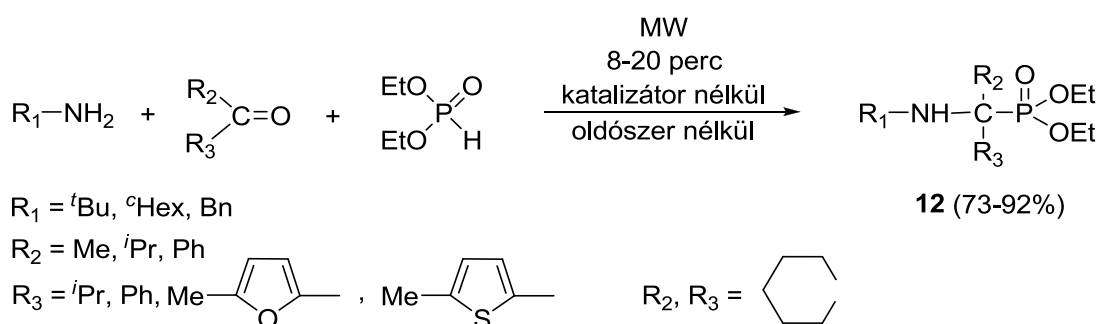
Az elmúlt 10-12 évben számos olyan publikáció jelent meg, melyekben a Kabachnik–Fields-reakciók MW körülmények közötti megvalósításáról számoltak be.

Kaboudin és *Nazari* háztartási MW készülékben, savas alumínium-oxid jelenlétében, oldószer nélkül hajtották végre a háromkomponensű kondenzációt [61]. A 3-6 perces besugárzás hatására a várt termékeket 65-95%-os termeléssel kapták meg (**11**).

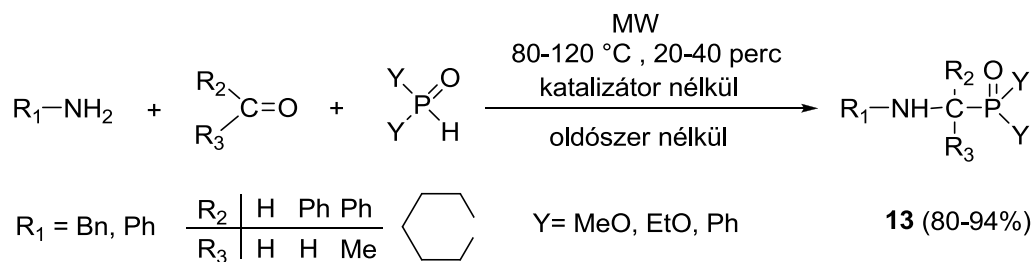


Zahouily és munkatársai MW körülmények között szintén jó termeléssel (74-97%), rövid idő alatt állítottak elő α -aminofoszfónátokat [24].

M. Kabachnik és kutatócsoportja 2005-ben egy katalizátor és oldószer nélküli, alternatív módszerről számoltak be, mely során különféle primer aminokat reagáltattak ketonokkal és dietil-foszfittal háztartási MW sütőben [25]. A reakciók során 72-92%-os termeléssel jutottak a várt α -aminofoszfónatokhoz (**12**).

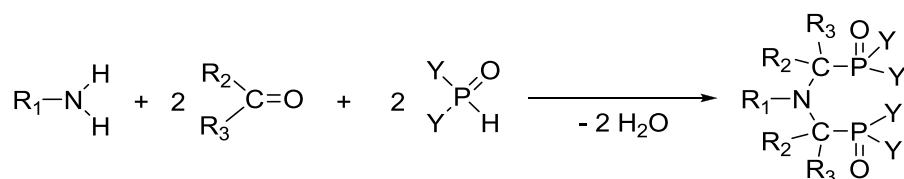


Keglevich és *Székrenyi* egy általánosan alkalmazható és környezetbarát módszert fejlesztettek ki foszfa-Mannich reakciók megvalósítására [26]. Anilin és benzil-amin reakcióját vizsgálták különféle oxovegyületekkel és $>\text{P}(\text{O})\text{H}$ -származékokkal. A kondenzációkat MW reaktorban, oldószer és katalizátor nélkül, 80-120 °C-on hajtották végre. A kívánt termékeket (**13**) 80-94%-os termeléssel kapták.

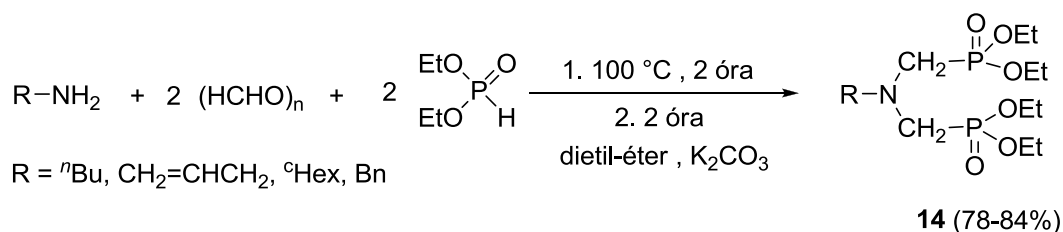


3.6. Kétszeres Kabachnik–Fields-reakciók

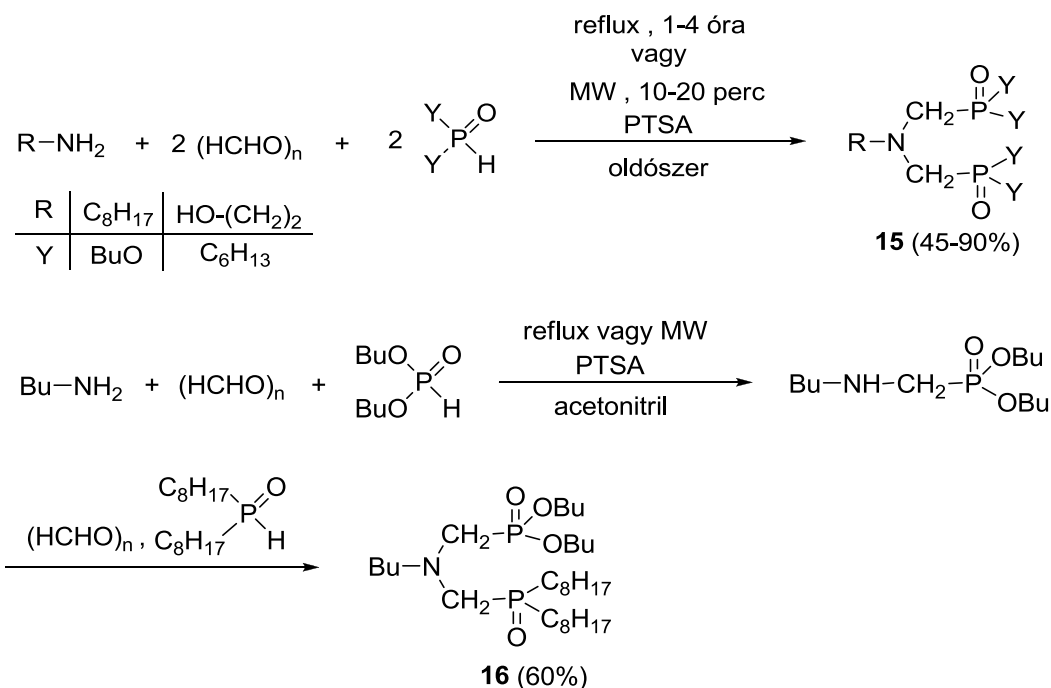
A kétszeres Kabachnik–Fields-reakció során a foszfa-Mannich reakcióban keletkezett α -aminofoszfónát továbbreagál a feleslegben lévő reagensekkel. A reakció eredményeképpen bisz(foszfinoilmetil)-aminok keletkeznek, melyek fontos intermedierek lehetnek [62]. A bisz(aminofoszfin-oxidok) kétszeres deoxigénezés után, kétfogú ligandokként használhatók fel borán és átmenetifém komplexek előállítására [63-65]. Emellett – a tágabb értelemben vett származékok – biológiai aktivitásuk révén csontépítő és rákellenes szerek is lehetnek [67-69], ebből adódóan előállításukra egyre több kísérlet irányul.



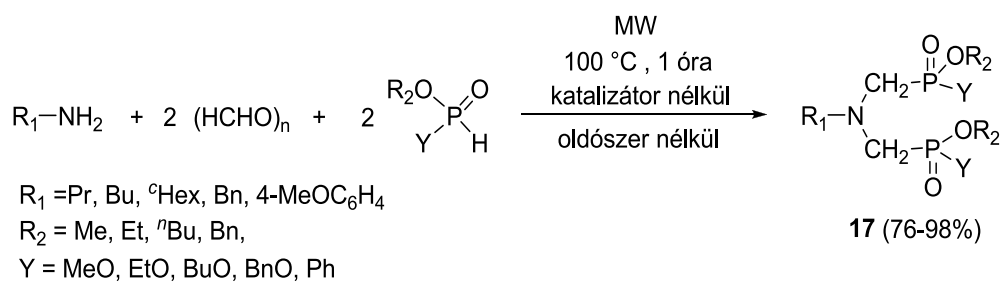
Prishchenko és munkatársai 2010-ben hagyományos melegítéssel hajtottak végre kétszeres Kabachnik–Fields-reakciókat [69]. A megfelelő biszfoszfonátokhoz (**14**) 78-84%-os termeléssel jutottak.



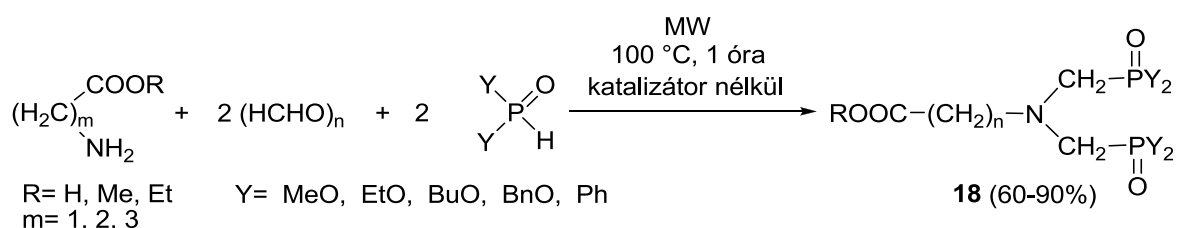
Cherkasov és kutatócsoportja lipofil szénláncot tartalmazó bisz(aminofoszfónátokat) (**15,16**) állított elő [70]. A reakciókörülményeket (hőmérséklet, oldószer, katalizátor) a reagensek típusai alapján változtatták, a céltermékek stabilitását is figyelembe véve. Szimmetrikus bisz-vegyületek (**15**) előállítása során a kondenzációkat egy, míg aszimmetrikus bisz-termékek (**16**) esetén, két lépésben hajtották végre. A reakcióidő csökkentése érdekében, a kísérletek során MW besugárzást alkalmaztak.



Munkám előzményeként, kutatócsoportunkban is foglalkoztak már kétszeres Kabachnik–Fields-reakciók megvalósításával [71-73]. Kísérleteik során *n*-propil-, *n*-butil-, ciklohexil-, illetve benzil-amint, valamint 4-metoxi-anilint reagáltattak két ekvivalens paraformaldehiddel és különböző >P(O)H reagensekkel. A kondenzációkat MW körülmények között 100 °C-on, katalizátor és oldószer nélkül valósították meg. A megfelelő biszfoszfonátokhoz (**17**) 76-98%-os termeléssel jutottak.



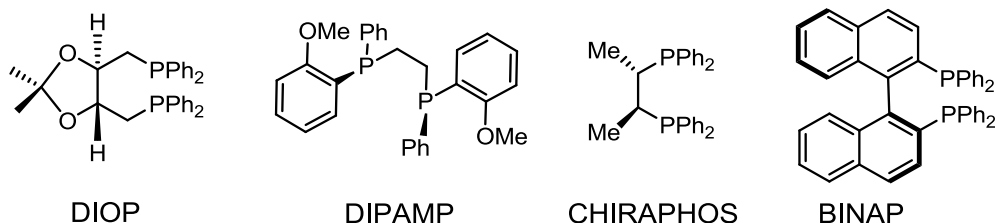
Csoportunkban különböző aminosavak és észterek bisz(foszfa-Mannich)-reakcióját is tanulmányozták MW körülmények között, paraformaldehiddel és különféle >P(O)H reagensekkel [74,75]. A kondenzációkat 100 °C-on, katalizátor és a legtöbb esetben oldószer nélkül valósították meg, így a megfelelő termékeket (**18**) 60-99%-os termeléssel kapták.



3.7. Foszfortartalmú ligandumokról általában

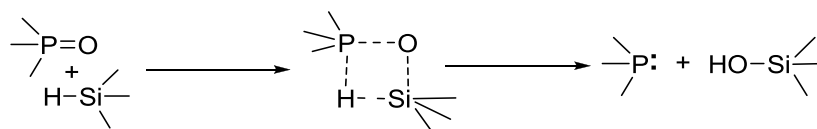
A ligandumok olyan molekulák, melyek koordinációs kötésen keresztül elektronokat donálnak a központi atom vagy ion felé, ezzel megváltoztatva annak elektronszerkezetét, illetve tulajdonságait. Többségük semleges vagy anionos. Leggyakrabban fémkomplexekben, reaktív vegyületek kezelhetővé tételében, funkcióscsoportok védésében játszanak szerepet.

A foszfin-komplexek első katalitikus alkalmazását 1948-ban *Reppe* és munkatársai publikálták. Felismerték, hogy a foszfinok jelentősen növelik egyes nikkel-katalizált polimerizációs és karbonilezési reakció sebességét [76]. A következő jelentős előrelépést a *Wilkinson* komplex $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ felfedezése jelentette, melynek segítségével szobahőmérsékleten, légköri nyomáson megvalósítható alkének hidrogénezése [77]. A felfedezett rendkívüli aktivitás rögtön a figyelem középpontjába helyezte a foszfinokat. A trifenilfoszfin típusú ligandumokat felváltó királis foszfinok már az aszimmetrikus indukció lehetőségét is biztosították. Az első jelentős fejlesztést *Kagan* és *Dang* nevéhez köthetjük, akik királis kelátképző bifoszfin, a DIOP felhasználásával dehidroaminosav-származékok enantioszelektív redukálását valósították meg [78]. A továbbiakban sorra jelentek meg a kétfogú, merev szerkezetű foszfin ligandok, melyek közül a DIPAMP, CHIRAPHOS és a BINAP váltak a legismertebbekké.

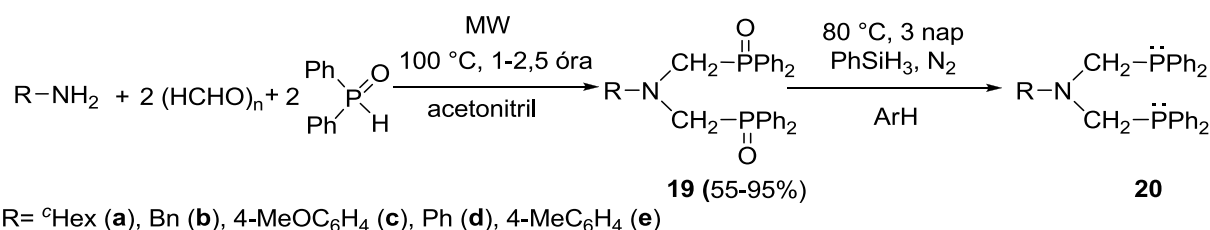


3.7.1. Kétfogú P-ligandumok előállítása Kabachnik–Fields- és analóg reakciókkal

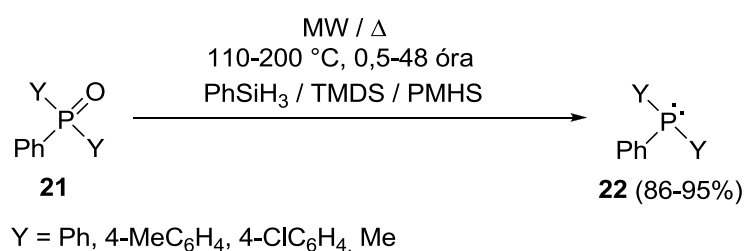
A kétszeres Kabachnik–Fields-reakciók során előállított tercier foszfin-oxidokat redukálva bisz(foszfinometil)-amin típusú P-ligandumokhoz juthatunk. Mivel a foszfin-oxidokban található P=O-kettőskötés rendkívül stabil, hidrogénezéssel nem távolítható el az oxigénatom [79]. A deoxigénezést ezért leggyakrabban – legalább egy Si-H kötést tartalmazó – szilánokkal végzik. A redukció megvalósításához általában fenilszilánt (PhSiH_3), trifenilszilánt (Ph_3SiH), triklórszilánt (Cl_3SiH) vagy metil-polisziloxánt (MPS) alkalmaznak [80]. A reakció során a P=O-csoport oxigénatomja tulajdonképpen a Si-H kötésbe ékelődik.



Munkám előzményeként, kutatócsoportunkban már korábban is foglalkoztak kétfogú P-ligandumok szintézisével [72,73]. A Kabachnik–Fields-reakcióval MW körülmények között előállított bisz(difenilfoszfinoilmetil)-aminokat (**19**) termikus körülmények között fenilszilán felhasználásával deoxigéneztek. A redukció teljes lejátszódásához hosszú reakcióidőre, három napos kevertetésre volt szükség.

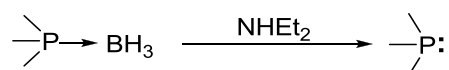


Kutatócsoportunkban a közelmúltban optimalizálták bizonyos tercier foszfin-oxidok (**21**) deoxigénezését különböző szilán-vegyületek felhasználásával [81]. A redukciókat nem csak termikus körülmények között, hanem környezetbarát úton, oldószer nélkül, MW reaktorban is végrehajtották.

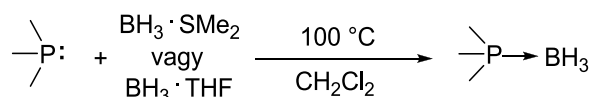


3.7.2. Stabilizálás borán komplexként

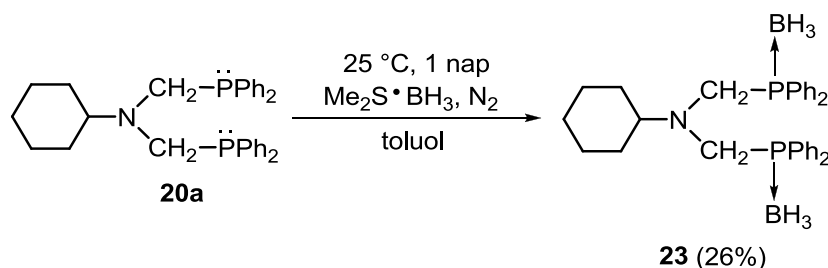
A borán-komplexek jól használhatók P-ligandumok átmeneti stabilizálására, az oxidációval és a hidrolízissel szemben egyaránt ellenállók. Ugyanakkor szekunder aminnal történő melegítéssel a BH₃-csoport eltávolítható és így a foszfin felszabadítható [82].



A legáltalánosabban használt eljárás a foszfin-boránok előállítására a foszfin-oxidok redukálásával kapott foszfinok reagáltatása dimetil-szulfid-boránnal vagy tetrahidrofurán-boránnal. A módszerek előnye a kiváló termelés, és hogy a foszfin nem racemizálódik [83].



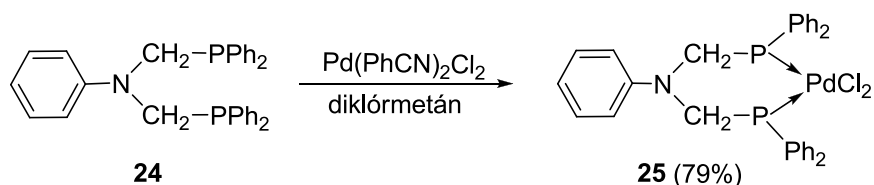
Munkám előzményeként kutatócsoportunkban a bisz(difenil)foszfinokból bisz(difenilfoszfinoilmetil)-ciklohexil-amin (**19a**) kettős deoxigénezést követően borán-komplekként stabilizálták [72]. A komplexhez (**23**) 26%-os termeléssel jutottak.



3.8. Bisz(foszfinometil)-aminok felhasználása átmenetifém-komplexekben

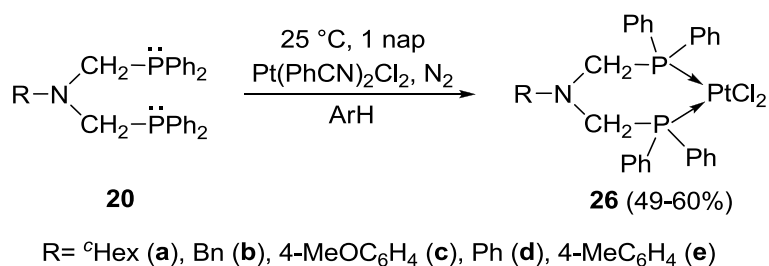
Az átmenetifém-komplex katalizátorok kiemelkedő jelentőségűek a klasszikus, illetve az egyre inkább terjedő szén-szén, szén-heteroatom homogén kapcsolási reakciókban egyaránt. A ligandumok (L) elsődleges szerepe a fém oldatban tartása, ugyanakkor a kemo-, regio-, vagy sztereoselektivitáshoz is nagymértékben hozzájárulnak. A közelmúltban gyógyszerként való felhasználásuk is kiemelkedő szerepet kapott. Számos platina-, rubídium- és arany-komplex rákellenes aktivitással rendelkezik [63,65].

Balch és kutatócsoportja bisz(difenilfoszfinometil)-anilinből (**24**) kiindulva jó termeléssel állítottak elő palládium-komplexet (**25**) [84].



A bisz(difenilfoszfinometil)-anilin (**24**) P-ligandként történő alkalmazása több további publikációban is szerepel. Többek között nikkel-, rénum-, ruténium-, króm- és ródium-komplexeket is sikeresen szintetizáltak felhasználásával [85-89].

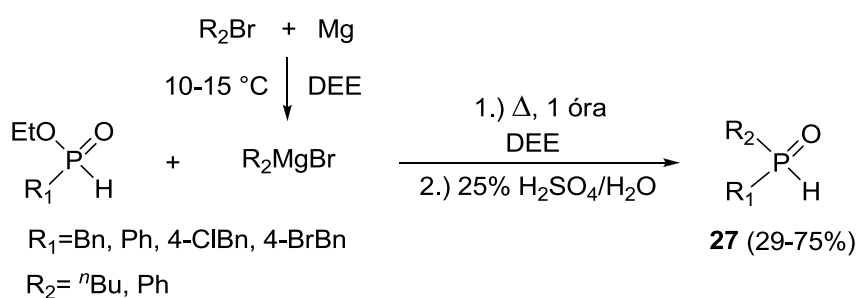
Munkám előzményeként, a *Keglevich*-csoportban már foglalkoztak kétfogú P-ligandumok szintézisével [72,73], bisz(difenil)foszfinokból (**20**) gyűrűs platina-komplexeket (**26**) állítottak elő.



A platina-komplexek (**26**) katalitikus aktivitását sztirol hidroformilezési reakciójában vizsgálták, mely során meglehetősen jó konverziót, magas szelektivitást és a megszokottól eltérő regioselektivitást tapasztaltak [73].

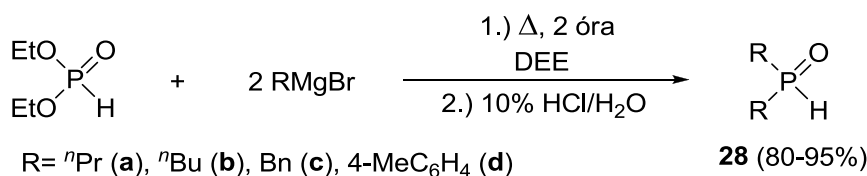
3.9. Dialkil- és diarilfoszfin-oxidok előállítása Grignard-reakcióval

A '70-es években *Emmick* kutatócsoportjában Grignard-reakció segítségével szintetizáltak aszimmetrikus foszfin-oxidokat [90]. A butil-bromid vagy bróm-benzol és magnézium reakciójával előállított reagenst dietil-éterben (DEE) különféle foszfinátokkal reagáltatták. A hidrolízis 25%-os kénsav oldattal történt. A kívánt termékekhez (**27**) 29-75%-os termeléssel jutottak.



A későbbiekben *Busacca* és munkatársai a fenti módszert kiterjesztették, és szimmetrikus, illetve aszimmetrikus dialkil-, és diarilfoszfin-oxidokat egyaránt sikeresen állítottak elő [91]. A reakciókat THF-ben, vízmentes körülmények között, argon atmoszférában hajtották végre.

Munkám előzményeként kutatócsoportunkban is foglalkoztak már a Grignard-reakció megvalósításával [92,93]. Sikeresen szintetizáltak dipropil-, dibutil-, dibenzil- és di(*p*-tolil)-foszfin-oxidot (**28a-d**). A megfelelő alkil-halogenidből képzett két ekvivalens Grignard-reagenst dietil-éterben dietil-foszfitral reagáltatták.



4. Kísérleti rész

Kutatómunkám során, az α -aminofoszfónatok analogonjainak, az α -aminofoszfin-oxidok és bisz(aminofoszfin-oxidok), pontosabban bisz(foszfinoilmetil)-aminok szintézisének és hasznosíthatóságának vizsgálatát kaptam feladatul. Az α -aminofoszfin-oxidok és bisz(foszfinoilmetil)-aminok a szintetikus szerves kémia hasznos építőkövei, potenciális bioaktivitással rendelkezhetnek, emellett bizonyos származékaik foszfor-ligandumként is felhasználhatóak, ezért napjainkban kutatási területük egyre inkább előterébe kerül.

A kiindulási anyagként szolgáló foszfin-oxidokat Grignard-reakció segítségével állítottuk elő. Ezután a kívánt vegyületeket Kabachnik–Fields-reakciókkal szintetizáltuk. Az alapreakciók során különféle primer aminokat (*n*-propil-, *n*-butil-, ciklohexil-, benzil- és 4-metoxibenzil-amint, valamint anilint és 4-metoxianilint) reagáltattunk egy ekvivalens paraformaldehiddel és egy ekvivalens foszfin-oxiddal [dibenzil-, di(*p*-tolil)-, illetve di(*o*-tolil)foszfin-oxiddal]. A kétszeres Kabachnik–Fields-reakciók esetén a primer aminokat kétszeres feleslegben vett paraformaldehiddel és foszfin-oxiddal kondenzáltattuk.

A Kabachnik–Fields-reakciók végrehajtásakor fontos szempontnak tartottuk a zöldkémia alapelveit, ezért környezetbarát reakciókörülmények alkalmazására törekedtünk, vagyis a reakciókat katalizátor nélkül, mikrohullámú (MW) körülmények között kívántuk végrehajtani. A reakcióelegy homogenitásának biztosítása érdekében a kondenzációkat kis mennyiségű acetonitrilben végeztük.

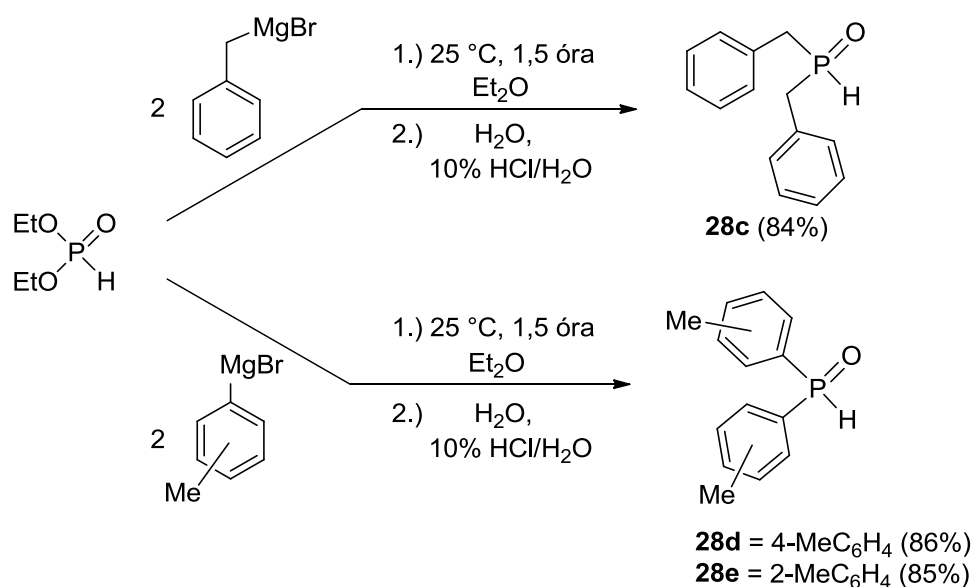
Céljaink között szerepelt a bisz-származékok platina-, palládium- és borán-komplexekben történő felhasználása, valamint az előállított Pt-komplexek katalitikus aktivitásának vizsgálata. A fentiekén kívül a P-ligandumként történő felhasználáshoz szükséges deoxigénezés környezetbarátabbá tétele és optimalizálása is fontos feladat volt számunkra.

Az előállított vegyületek szerkezetét ^{31}P , ^{13}C és ^1H NMR spektroszkópiával, illetve nagyfelbontású tömegspektroszkópiás (HRMS) vizsgálatokkal határoztuk meg. A platina-komplexek térszerkezetét kvantumkémiai számításokkal és röntgendiffrakciós mérésekkel is igazoltuk.

4.1. Foszfin-oxidok előállítása

A kiindulási anyagként szolgáló dibenzil- és di(*p*-tolil)foszfin-oxidot (**28c,d**) Grignard-reakcióval állítottuk elő dietil-foszfitból. A kutatócsoportunkban már korábban kidolgozott eljárást di(*o*-tolil)foszfin-oxid (**28e**) szintézisére is kiterjesztettük. Mivel a reakció vízre igen érzékeny, kihevített, nitrogénnel átöblített gömblombikban dolgoztunk. Első lépésként a megfelelő mennyiségű (egy ekvivalens) magnéziumot jó d kristályokkal aktiváltuk.

Oldószerként vízmentes dietil-étert alkalmaztunk. A benzil-bromid, illetve a 2-, és 4-bróm-toluol becepegtetése után színváltozás jelezte a Grignard-reagens képződését. Az elegyet 1,5 órán át forraltuk, majd az olajfürdőt jeges hűtésre cseréltük és a Grignard-reagenshez csepegtettük a dietil-foszfít dietil-éteres oldatát. Ezt követően az elegyet hagytuk szobahőmérsékletre felmelegedni és másfél órán át kevertettük. A hidrolízist először desztillált vízzel, majd 10%-os sósav oldattal végeztük. A vizes fázist dietil-éterrel extraháltuk, az egyesített szerves fázisokat szárítottuk majd bepároltuk. A nyersterméket oszlopkromatográfiás módszerrel tisztítottuk, így fehér, kristályos anyaghoz (**28c-e**) jutottunk (84-86%).

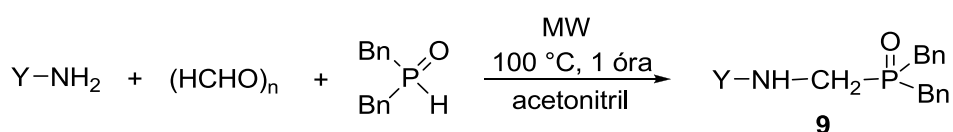


4.2. Kabachnik–Fields-reakciók megvalósítása

A Kabachnik–Fields-reakciók során különböző primer aminokat (*n*-propil-, *n*-butil-, ciklohexil-, benzil- és 4-metoxibenzil-amint, valamint anilint és 4-metoxianilint) reagáltattunk ekvivalens mennyiségű paraformaldehiddel és dibenzil- (**28c**) valamint di(*p*-tolil)foszfin-oxiddal (**28d**). A kondenzációkat a kutatócsoportban korábban már optimálisnak talált körülmények között, azaz MW reaktorban, 100 °C-on, 1 órás reakcióidővel hajtottuk végre. A reakciókat minden esetben katalizátor nélkül valósítottuk meg.

Kutatócsoportunkban a zöldkémia szem előtt tartása kiemelt fontosságú, így a reakciót butil-aminnal és dibenzilfoszfin-oxiddal (**28c**) először oldószer nélkül kíséreltük meg. Azt tapasztaltuk, hogy a kondenzáció csak részben ment végbe. Mivel a kiindulási anyagok közül kettő szilárd halmazállapotú és olvadáspontjuk meghaladja a reakció hőmérsékletét (100 °C), kis mennyiségű oldószerre volt szükség a reakcióelegy homogenitásának biztosítása, illetve a megfelelő kevertetés érdekében. A továbbiakban tehát az oldószermentes körülményeket elvetettük, a reakciót minden esetben acetonitrilben hajtottuk végre.

Először az *n*-propil-, *n*-butil-, ciklohexil-, benzil-, 4-metoxibenzil-amin, valamint az anilin és a 4-metoxianilin paraformaldehiddel és dibenzilfoszfin-oxiddal (**28c**) végzett reakcióit tanulmányoztuk (1. táblázat). A nyerstermékeket 1 cm-es szilikagél rétegen „átszűrve”, 94-98%-os termeléssel jutottunk a kívánt aminometil-dibenzilfoszfin-oxidokhoz (**9a-g**). Ahogy azt már a 3.4.2. fejezetben említettem, Petrov és kutatócsoportja is sikeresen állított elő fenilaminometil-dibenzilfoszfin-oxidot (**9f**) [49]. A reakciót termikus körülmények között, 150 °C-on végezték és 9 óra elteltével 73%-os termelést értek el. Mi azonban MW körülmények között a reakcióidőt nyolc órával lerövidítettük és az orosz kutatócsoportnál jelentősen jobb termeléssel (94%) jutottunk a kívánt vegyülethez (**9f**).

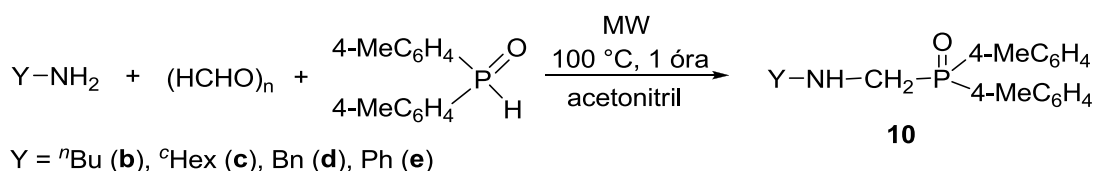


Y = ⁿPr (**a**), ⁿBu (**b**), ^cHex (**c**), Bn (**d**), 4-MeOC₆H₄CH₂ (**e**), Ph (**f**), 4-MeOC₆H₄ (**g**)

1. táblázat: Az aminometil-dibenzilfoszfin-oxidok termelési adatai

Y	ⁿ Pr	ⁿ Bu	^c Hex	Bn	4-MeOC ₆ H ₄ CH ₂	Ph	4-MeOC ₆ H ₄
Termelés (%)	96 (9a)	97 (9b)	95 (9c)	98 (9d)	95 (9e)	94 (9f)	95 (9g)

Ezt követően primer aminokat (*n*-butil-amin, ciklohexil-, benzil-amin és anilin) paraformaldehiddel és di(*p*-tolil)foszfin-oxiddal (**28d**) kondenzáltattunk (2. táblázat). Az optimálisnak talált reakciókörülményeken (100 °C, 1 óra) ebben az esetben sem változtattunk, a várt termékekhez (**10b-d,f**) ismételten kiváló termeléssel (94-98%) jutottunk. Az irodalmi előzményekben írtam róla, hogy Cherkasov és munkatársai 2005-ös publikációjukban közzé tették, hogy benzolban forralva 6 óra után 94%-os termeléssel sikerült butilaminometil-di(*p*-tolil)foszfin-oxidot (**10b**) előállítaniuk [51]. Az általuk leírt reakciókörülményeket megváltoztatva és a klasszikus melegítést MW besugárzással kiváltva, rövidebb idő alatt és jobb termeléssel (96%) jutottunk a várt α-aminofoszfin-oxidhoz (**10b**).



2. táblázat: Az aminometil-di(*p*-tolil)foszfin-oxidok termelési adatai

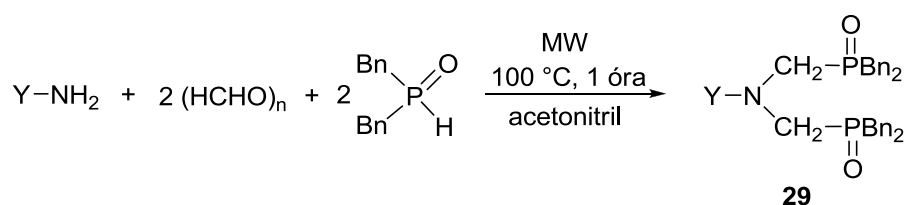
Y	ⁿ Bu	^c Hex	Bn	Ph
Termelés (%)	96 (10b)	98 (10c)	95 (10d)	94 (10f)

Az általunk szintetizált származékok (**9a-g**, **10b-d,f**) közül kilenc új, kettő pedig csak részlegesen jellemzett vegyület, ezért a termékeket minden esetben ^{31}P , ^1H és ^{13}C NMR spektroszkópiával, valamint nagyfelbontású tömegspektroszkópiás (HRMS) vizsgálatokkal azonosítottuk, illetve a kristályos vegyületek olvadáspontját is meghatároztuk.

4.3. Kétszeres Kabachnik–Fields-reakciók megvalósítása

A kétszeres Kabachnik–Fields-reakciók reakciók körülményeinek megválasztásakor szintén a kutatócsoportunkban már korábban elvégzett analóg kísérletekre támaszkodtunk. Ezen kondenzációk esetén is $100\text{ }^\circ\text{C}$ -os hőmérséklet és 1 órás reakcióidőt alkalmaztunk. Az *n*-propil-, *n*-butil-, ciklohexil-, benzil- és 4-metoxibenzil-amint, illetve az anilint két ekvivalens paraformaldehiddel és két ekvivalens dibenzil-, di(*p*-tolil)-, illetve di(*o*-tolil)foszfin-oxiddal (**28c-e**) reagáltattunk MW körülmények között. Mivel a kiindulási anyagok közül kettő szilárd halmazállapotú, olvadáspontjuk pedig 100°C -nál magasabb – ebben az esetben is – kismennyiségű oldószerre volt szükség a reakcióelegy megfelelő kevertetése, homogenitása érdekében. Oldószerként acetonitrilt alkalmaztunk.

A mono-vegyületek előállításához hasonlóan először primer aminok dibenzilfoszfin-oxiddal (**28c**) végzett reakcióját tanulmányoztuk (3. táblázat). A kondenzáció után a nyerstermékeket 1 cm-es szilikagél rétegen „átszűrve” tisztítottuk, így kiváló termeléssel (94-97%) jutottunk az *N,N*-bisz(dibenzilfoszfinoilmetil)-aminokhoz (**29a-e**).

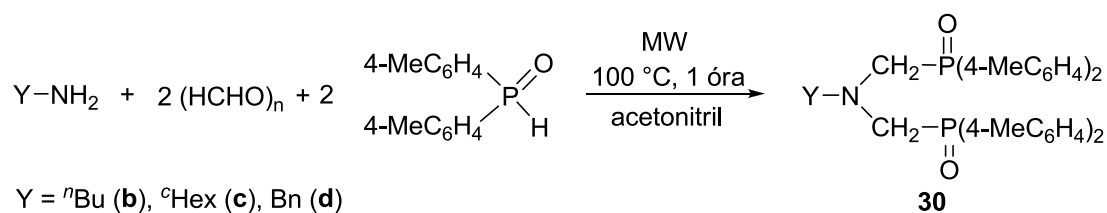


Y = ^nPr (a), ^nBu (b), ^cHex (c), Bn (d), 4-MeOC₆H₄CH₂ (e)

3. táblázat: Az *N,N*-bisz(dibenzilfoszfinoilmetil)-aminok termelési adatai

Y	^nPr	^nBu	^cHex	Bn	4-MeOC ₆ H ₄ CH ₂
Termelés (%)	95 (29a)	96 (29b)	95 (29c)	97 (29d)	94 (29e)

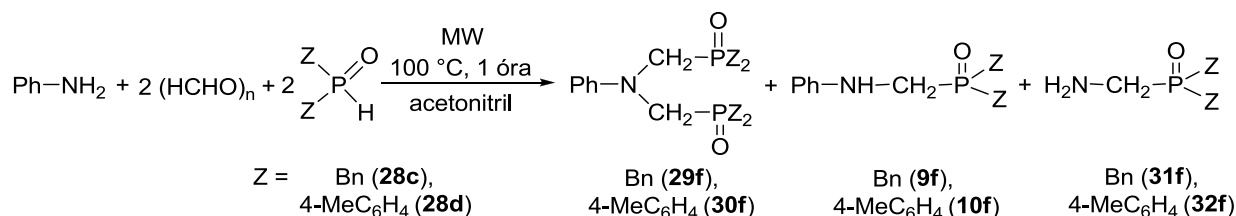
Ezt követően *n*-butil-amin, ciklohexil- valamint benzil-amin és di(*p*-tolil)foszfin-oxiddal (**28d**) történő reakcióját is vizsgáltuk (4. táblázat). A szokásos módon tisztított α -aminofoszfin-oxidokhoz (**30b-d**) 94-98%-os termeléssel jutottunk.



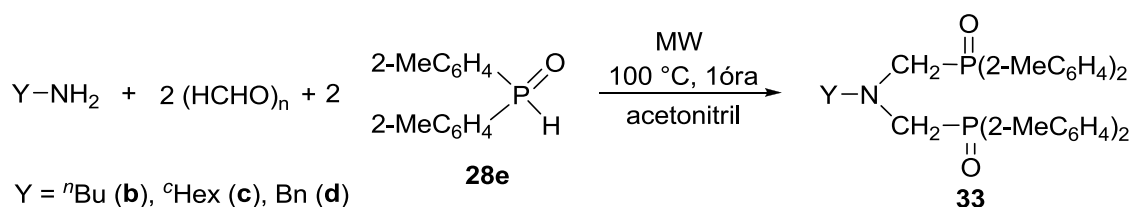
4. táblázat: Az *N,N*-bisz(*di-p*-tolilfoszfinoilmetil)-aminok termelési adatai

Y	ⁿ Bu	^c Hex	Bn
Termelés (%)	98 (30b)	95 (30c)	94 (30d)

A kétszeres Kabachnik–Fields-reakciók során az anilint dibenzil-, illetve *di(p*-tolil)foszfin-oxiddal (**28c**, illetve **28d**) reagáltatva érdekes jelenséget tapasztaltunk. A többi primer amintól eltérő módon a várt bisz-termék (**29f**, illetve **30f**) mellett, a mono-származék (**9f**, illetve **10f**) és egy melléktermék, az aminometil-foszfin-oxid (**31f**, illetve **32f**) is megjelent a reakcióelegyben. A kondenzációt dibenzilfoszfin-oxiddal (**28c**) végezve csupán 6%-ban képződött a bisz-termék (**29f**), és mellette 63%-ban keletkezett a mono-származék (**9f**), illetve 31%-ban aminometilfoszfin-oxid (**31f**). Foszfortartalmú reagensként *di(p*-tolil)foszfin-oxidot (**28d**) használva ez az arány 60:23:17 (**30f**:**10f**:**32f**) volt.



Végezetül a kétszeres Kabachnik–Fields-reakciót *n*-butil-, ciklohexil-, és benzil-amin esetén *di(o*-tolil)foszfin-oxiddal (**28e**) is elvégeztük (5. táblázat). A várt termékekhez (**33b-d**) 85-90 %-os termeléssel jutottunk.



5. táblázat: Az *N,N*-bisz(*di-o*-tolilfoszfinoilmetil)-aminok termelési adatai

Y	ⁿ Bu	^c Hex	Bn
Termelés (%)	90 (33b)	85 (33c)	88 (33d)

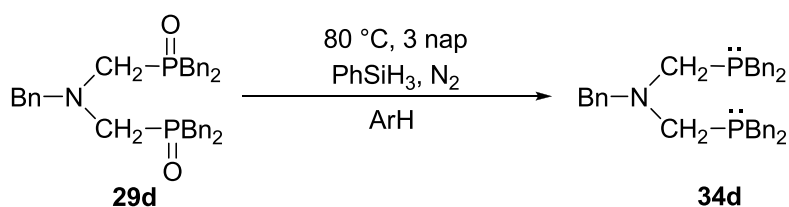
A fentiek alapján összesen tizenegy új, az irodalomban nem ismert vegyületet (**29a-e**, **30c-d**, **33c-d**) szintetizáltunk katalizátor nélkül, MW körülmények között, kiváló termeléssel. A termékek szerkezetét ^{31}P , ^1H és ^{13}C NMR, valamint HRMS spektrumokkal azonosítottuk, illetve olvadásponttal is jellemeztük őket.

4.4. Átmenetifém-komplexek szintézise

Munkám előzményeként kutatócsoportunkban sikerrel állítottak elő P-ligandumot tartalmazó katalizátor-prekursorokat *N,N*-bisz(difenilfoszfinoilmetil)-aminokból, melyek katalitikus aktivitását sztirol hidroformilezési reakciójában vizsgálták [72,73]. Ebből kifolyólag céljaink között szerepelt, hogy megkíséreljünk vegyületeinkből potenciális katalizátor-prekursorokat szintetizálni.

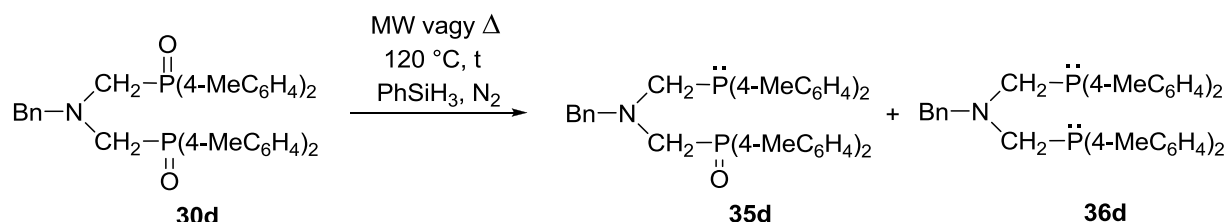
4.4.1. Deoxigénezés

Elsőként a kutatócsoportunk korábbi, *N,N*-bisz(difenilfoszfinoilmetil)-aminokkal szerzett tapasztalatai alapján a *N,N*-bisz(dibenzilfoszfinoilmetil)-benzil-amin (**29d**) kettős deoxigénezését kíséreltük meg végrehajtani. A bisz-vegyülethez (**29d**) nitrogén atmoszféra alatt három ekvivalens fenilszilánt adtunk, majd $80\text{ }^\circ\text{C}$ -on három napig kevertettük. Ezen körülmények között a deoxigénezés nem volt teljes, csupán 60%-os konverzióval jutottunk a várt foszfinhoz (**34d**).



Ahogy már az irodalmi részben is említettem, kutatócsoportunkban a közelmúltban vizsgálták egyes terciér foszfin-oxidok (**21**) redukcióját különböző szilán-vegyületekkel [81]. Módszerüket, mely során a redukciót fenilszilánnal oldószer nélkül, MW körülmények között valósították meg, kívántuk a mi modellvegyületeinkre (**29b-d**, **30b-d**) átültetni. Mivel az általunk deoxigénezni kívánt származékok (**29b-d**, **30b-d**) jelentősen eltérnek a csoportunkban már korábban vizsgált vegyületektől (**21**), a redukció optimalizálására volt szükség. A deoxigénezési vizsgálatok során a bisz(di-*p*-tolil-foszfinoilmetil)benzilamin (**30d**) szolgált modellvegyületként (6. táblázat). A redukciók lejátszódását ^{31}P NMR spektroszkópiával követtük. A deoxigénezést $120\text{ }^\circ\text{C}$ -on MW körülmények között végezve, a reakció 1 óra alatt nem játszódott le teljesen, a 27% biszfoszfin (**36d**) mellett, ugyanennyi foszfin-foszfin-oxid (**35d**) és 46% kiindulási anyag (**30d**) is maradt az elegyben. A reakcióidőt 2 órára növelve a redukció szinte teljesen végbement, a legjobb eredményt

2,5 óra alatt értük el. Az oldószer hatásának vizsgálata közben, arra jutottunk, hogy már pár csepp toluol is jelentősen rontja a deoxigénezés konverzióját. A 2,5 órás, oldószerben végzett reakció során mindössze 74% biszfoszfin (**36d**) keletkezett. Emelett a termikus kontroll kísérlet során bebizonyítottuk, hogy az MW sugárzás pozitív hatással van a reakciósebességre, hiszen bombacsőben végezve a redukción, csupán 30% biszfoszfin (**36d**) keletkezett.

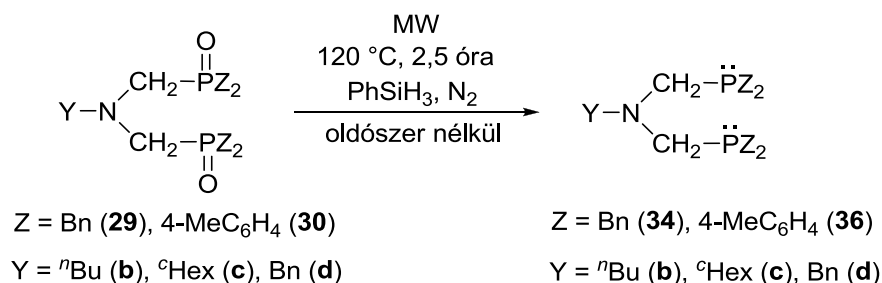


6. táblázat: Deoxigénezési kísérletek bisz(di-p-tolil-foszfinoilmetil)benzilaminnal

Kísérlet	Hőközlési mód	Oldószer	t (óra)	Összetétel (%) [*]		
				30d	35d	36d
1	MW	–	1	46	27	27
2	MW	–	2	5	15	80
3	MW	–	2,5	0	0	100
4	MW	toluol	2,5	13	13	74
5	Δ	–	2,5	40	30	30

³¹P NMR intenzitás alapján.

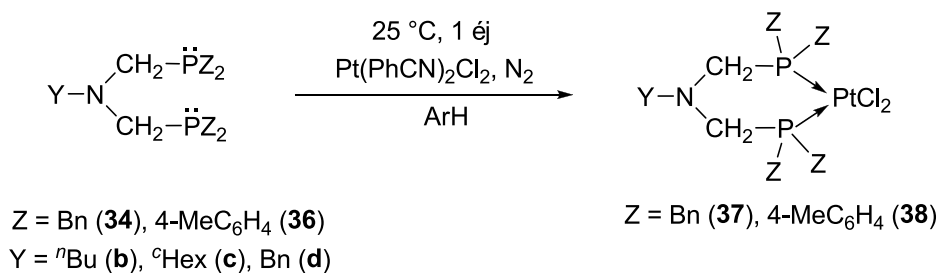
A deoxigénezés optimalizálása során elvégzett kísérleteinkre támaszkodva a további vegyületek (**29b-d**, **30b-d**) redukción is 120 °C-on, oldószermentes MW körülmények között, 2,5 órás reakcióidővel valósítottuk meg.



4.4.2. Átmenetifém-komplexek előállítása

A deoxigénezés után nyert foszfinokhoz (**34b-d**, **36b-d**) inert atmoszféra alatt diklór-dibenzonitril-platina prekuzortadtunk. Egy éjszakán át történő kevertetés után a platina-komplexek (**37b-d**, **38b-d**) fehér vagy sárgásfehér kristályként váltak ki, melyeket az

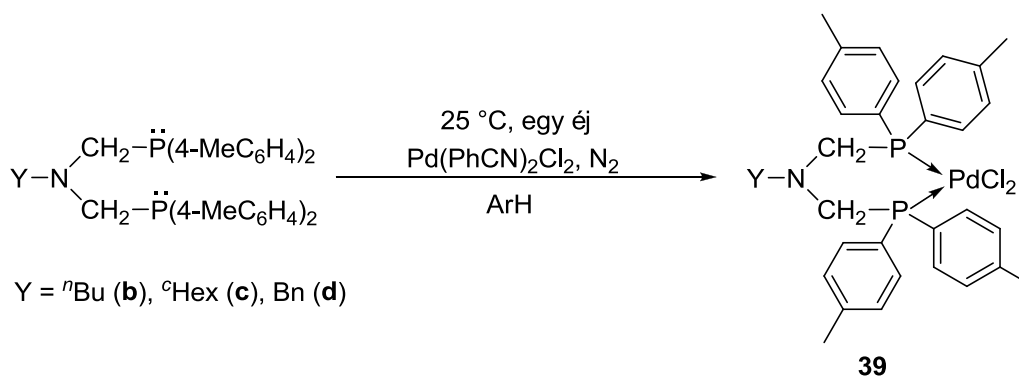
oldatból kiszűrtünk, majd pentán-aceton 8:2 arányú keverékével mostuk. Módszerünkkel hat új, az irodalomban eddig nem szereplő Pt-komplexet (**37b-d**, **38b-d**) szintetizáltunk jó termeléssel (52-75%) (7. táblázat). Csoportunkban korábban *N,N*-bisz(difenilfoszfinoilmetil)-aminokból, kettős deoxigénezést követően, szintetizáltak Pt-komplexekeket (**26a-e**) [72-75]. A termelési eredményeket összevetve (49-60%, illetve 52-75%) látható, hogy az előzőeknél jobb termeléssel jutottunk az új Pt-komplexekekhez.



7. táblázat: A Pt-komplexekek termelési adatai

	Y	ⁿ Bu	^c Hex	Bn
Termelés (%)	Z = Bn	75 (37b)	58 (37c)	69 (37d)
	Z = 4-MeC ₆ H ₄	74 (38b)	59 (38c)	52 (38d)

A továbbiakban tanulmányozni kívántuk módszerünk kiterjeszhetőségét más átmenetifém-komplexekek szintézisére is. Ebből adódóan a bisz(di-*p*-tolilfoszfinoilmetil)aminok esetén palládium-komplexekek előállítását is megkíséreltük. A foszfinokat (**36b-d**), ebben az esetben, diklór-dibenzonitril-palládium prekuzorral reagáltattuk és 40-49%-os termeléssel jutottunk a várt termékekhez (**39b-d**). Az előállított Pd-komplexekek (**39b-d**) új, az irodalomban nem szereplő vegyületek.

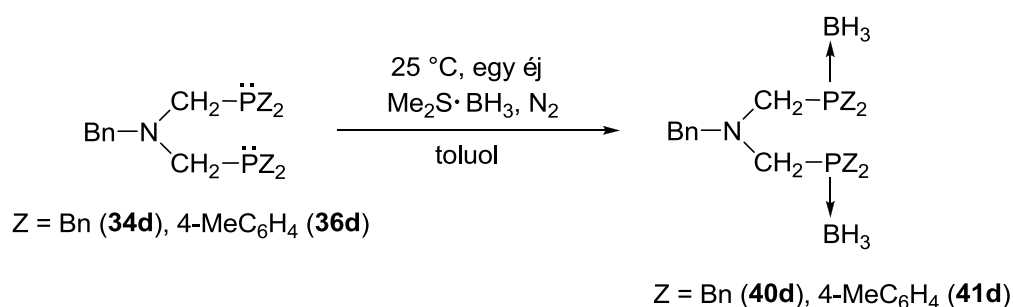


8. táblázat: A Pd-komplexekek termelési adatai

	ⁿ Bu	^c Hex	Bn
Termelés (%)	49 (39b)	45 (39c)	40 (39d)

4.4.3. Borán-komplexek előállítása

A deoxigénezés után keletkező foszfinok levegőre érzékeny vegyületek, stabilizálásuk borán-komplekként szokásos eljárásnak számít [83]. Modellvegyületeinkkel ezt a lehetőséget is vizsgálni kívántuk. A bisz(dibenzilfoszfinometil)- (34d) és bisz(di(*p*-tolil)foszfinometil)benzil-amint (36d) tartalmazó toluolos oldatokhoz szobahőmérsékleten $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ -komplex 2 M-os tetrahidrofurános oldatát adtuk 4 ekvivalens mennyiségben. A reagens beadagolását gyorsan, nitrogén alatt végeztük, hogy megakadályozzuk a levegő bejutását és így a foszfinok (34d és 36d) visszaoxidálódását. Az elegyet egy éjszakán át szobahőmérsékleten kevertettük. Ezt követően intenzív kevertetés mellett víz hozzáadásával bontottuk el a borán feleslegét, mely habzás kíséretében bórsavként vált ki az oldatból. Szűrővel eltávolítottuk a bórsavat, majd a két folyadékfázist elválasztottuk. A szűrletek bepárlása és oszlopkromatográfiás tisztítása után a bisz(dibenzilfoszfinometil)- és a bisz(di-*p*-tolilfoszfinometil)-benzilamin-borán-komplexeiket (40d,41d) 60 és 69%-os termeléssel sikerült előállítanunk (8. táblázat).



9. táblázat: A borán-komplexek termelési adatai

	Z = Bn	Z = 4-MeC ₆ H ₄
Termelés (%)	49 (39b)	45 (39c)

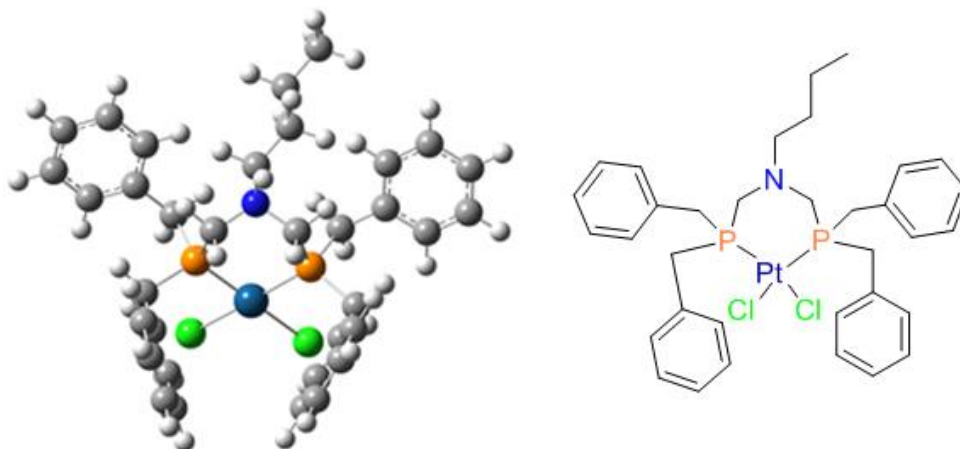
Az előállított borán-komplexek (40d és 41d) új, az irodalomban nem szereplő vegyületek, melyekhez a kutatócsoportunk eddigi eredményeivel összevetve (26%), jelentősen jobb termeléssel (60-69%) jutottunk [72].

4.4.4. Platina-komplexek térszerkezete

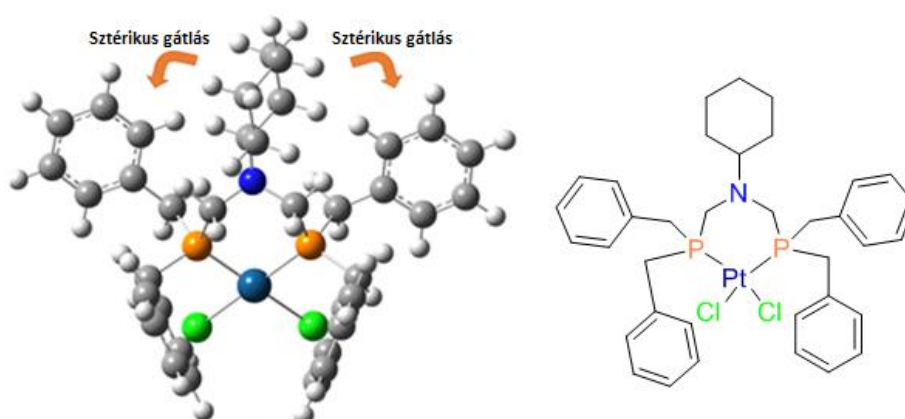
Három Pt-komplex, a bisz(di-benzilfoszfinometil)butilamin-, a bisz(dibenzilfoszfinometil)ciklohexilamin-, illetve a bisz(di-*p*-tolilfoszfinometil)ciklohexilamin-diklórplatina (37b,37c,38c) térszerkezetét Dr. Mucsi Zoltán segítségével kvantumkémiai számításokkal is felderítettük. A modellezést B3LYP/6-31G(d,p) típusú módszerrel végeztük gáz fázisban. A [bisz(di-benzilfoszfinometil)butilamin]- (37b) és a

[bisz(di-benzilfoszfinometil)ciklohexil]-diklór-platina (**37c**) térszerkezete közel tükörszimmetrikusnak adódott (1. és 2. ábra).

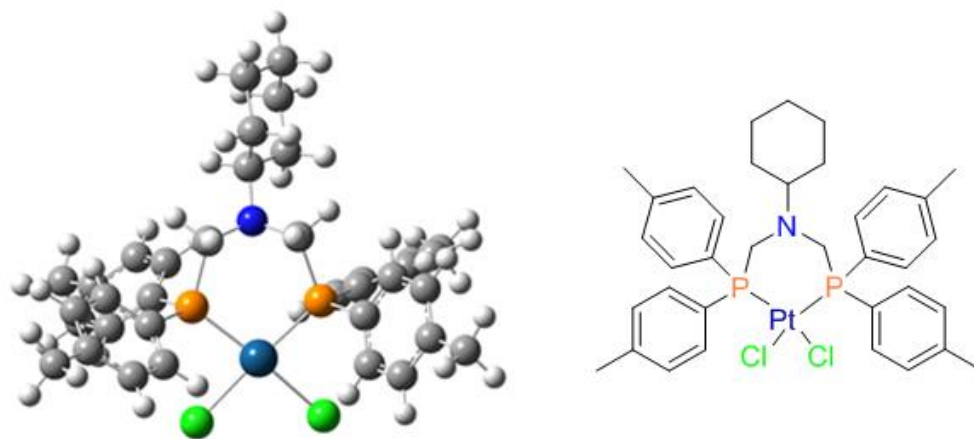
1. ábra: A **37b** platina-komplex kvantumkémiai számítással meghatározott térszerkezete



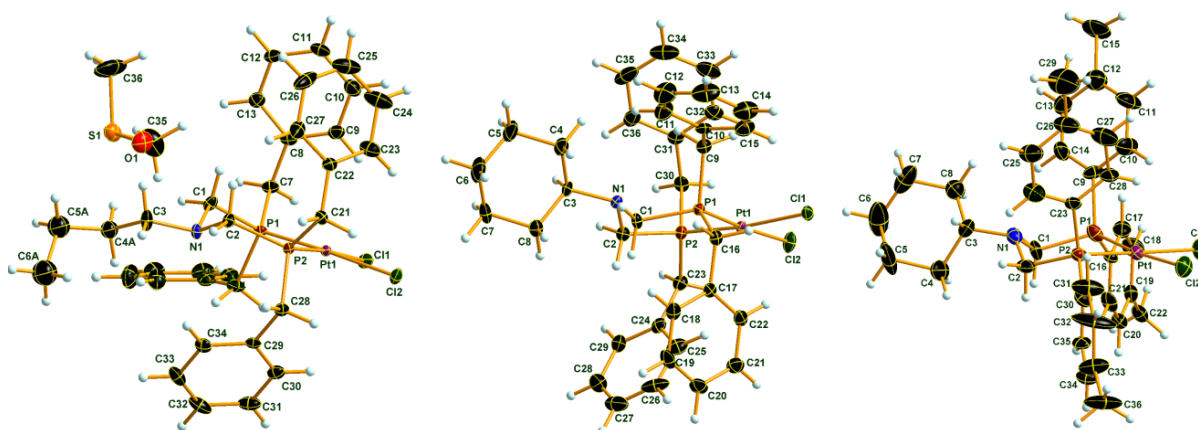
2. ábra: A **37c** platina-komplex kvantumkémiai számítással meghatározott térszerkezete



Említésre méltó, hogy jelentős különbség figyelhető meg a benzil-, illetve *p*-tolil-helyettesítőt tartalmazó komplexek (**37c** és **38c**) szerkezetei között. Ugyanis míg a P-atomokon arilcsoportokat tartalmazó hattagú heterogyűrű (**38c**) szék konformációt mutat (3. ábra), addig a P-benzil-származék (**37c**) félszék konformációt vesz fel (2. ábra). Ennek oka a benzilcsoportok és az N-helyettesítő között fellépő jelentős sztérikus gátlással magyarázható.

3. ábra: A **38c** platina-komplex kvantumkémiai számítással meghatározott térszerkezete

A fent említett három Pt-komplex térszerkezetét Dr. Konstantin Karaghiosoff és Dr. Czugler Máttyás professzorok segítségével röntgenkristallográfias módszerrel is alátámasztottuk. Annak ellenére, hogy a komplexek elemi cellájában az egykristály növesztéshez használt DMSO és egyéb oldószermolekulák is megtalálhatók, a röntgendiffrakciós mérések jól használhatók a hattagú heterociklus konformációjának meghatározására. A mérések alapján megállapítható, hogy a Pt-atom körül a foszfor és klór atomok majdnem tökéletes síknégzetes elrendeződésben helyezkednek el, valamint a hattagú heterociklus deformált szék konformációjú (4. ábra).

4. ábra: A **37a**, **37c** és **38c** Pt-komplexek kristályrácsának elemi cellája

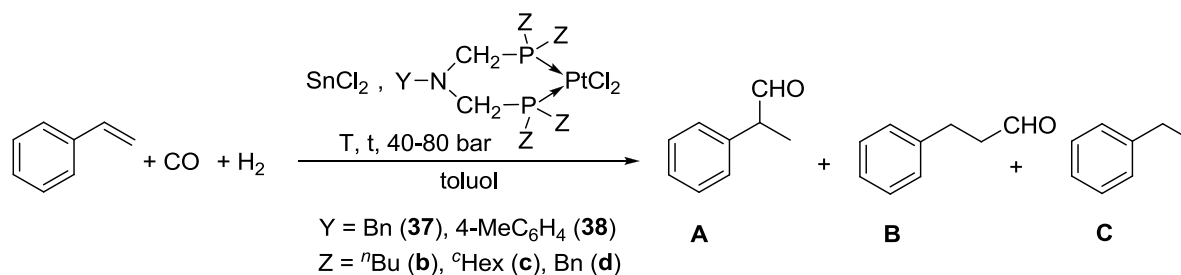
Az irodalomban található néhány hasonló hattagú heterogyűrűt tartalmazó komplex [95-98], melyek konformációja megegyezik az általunk előállított Pt-komplexekével (**37a**, **37c**, **38c**).

A röntgendiffrakciós vizsgálatok eredményeit a kvantumkémiai számításokkal kapott modellekkel is összehasonlítottuk. Elmondható, hogy a bisz(dibenzilfoszfinometil)butilamin- (**37b**) és bisz(dibenzilfoszfinometil)ciklohexilamin-diklór-platina (**37c**) komplexek esetén a két módszer eredményei megegyeztek. Ezzel szemben a bisz(di-*p*-tolilfoszfinometil)ciklohexilamin-diklór-platinánál (**38c**) eltérést tapasztaltunk,

melynek magyarázata egyrészt, hogy a kvantumkémia számítások gáz fázisra vonatkoznak, a röntgenkristallográfiás méréseket viszont szilárd fázisban végzik, illetve, hogy a térszerkezetet az elemi cellában szintén megtalálható oldószer is befolyásolja.

4.4.5. A platina-komplexek katalitikus aktivitásának vizsgálata

Az előállított platina-komplexek katalitikus aktivitását Dr. Kollár László és Dr. Pongrácz Péter segítségével, sztirol hidroformilezési reakciójában vizsgáltuk.



A reakcióban részt vevő katalitikus sztannát-komplexek a Pt-katalizátorokat (**37b-d**, **38b-d**) két ekvivalens ón(II)-kloriddal (SnCl₂) reagáltatva jöttek létre.

A hidroformilezési kísérletek során elért legjobb eredményeket *10. táblázatban* és az *1. diagramon* mutatom be. Az adatok alapján elmondható, hogy a hidroformilezés a P-atomokon benzilcsoportokat tartalmazó Pt-komplexekkel (**38b-d**) csak közepes konverzióval (32-52%) játszódott le (*10. táblázat/1-3. kísérletek*), azonban a *p*-tolil-helyettesítővel rendelkező katalizátorokkal csaknem teljes konverzió (98%) érhető el (*10. táblázat/4-6. kísérletek*). A várt 2- és 3- fenilpropanal (**A** és **B**) mellett etilbenzol (**C**) melléktermék is keletkezett, így a kemoszelektivitás nem volt teljes. A két főtermék közül minden esetben az elágazó láncú aldehid (**A**) képződött nagyobb arányban, annak ellenére, hogy a gyakorlatban használt Pt-katalizátorok regioszelektivitása általában az egyenes láncú terméknek kedvez.

Eredményeinket összehasonlítva a kutatócsoportunkban korábban már előállított, a P-atomokon fenilcsoportokat tartalmazó komplexekkel (**26**) [72,73], elmondható, hogy a fenil-, illetve *p*-tolil-helyettesítővel rendelkező Pt-katalizátorok (**37b-d**, illetve **38b-d**) közel hasonló aktivitást mutattak (*10. táblázat/4-6. vs. 7. és 8. kísérletek*).

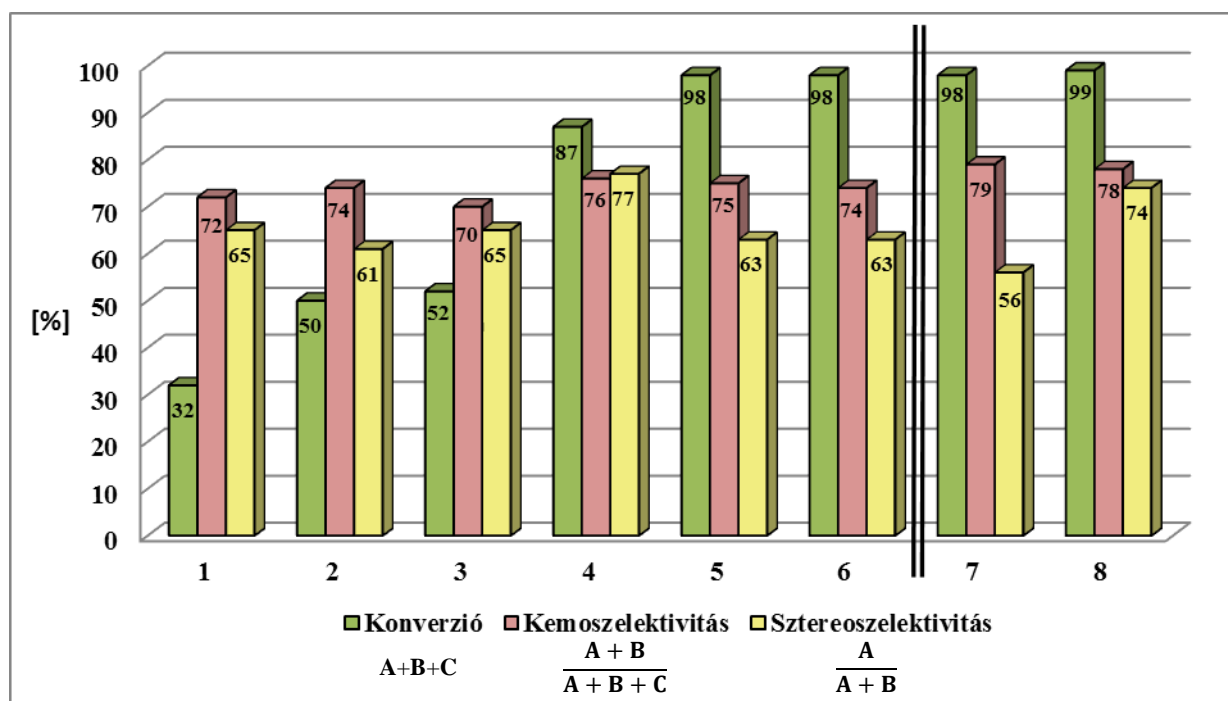
Összességében megállapítható, hogy a bis(di-*p*-tolilfoszfinometil)-aminok gyűrűs platina-komplexei (**38b-d**) sztirol hidroformilezési reakciójában a [bisz(dibenzilfoszfinometil)amin]-diklór-platina(II) komplexeknél (**37b-d**) a konverzió szempontjából hatékonyabbnak bizonyultak, azonban a szelektivitásokat tekintve hasonló eredményeket adtak. Az általunk előállított komplexek (**37b-d**, illetve **38b-d**) magas kemoszelektivitást és a megszokottól eltérő regioszelektivitást mutattak.

10. táblázat: A Pt-komplexek katalitikus aktivitása

Kísérlet	Z	Y	Pt/SnCl ₂	T [°C]	t [óra]	Konverzió [%]	S _{kemo} [%]	S _{regió} [%]
1	Bn	ⁿ Bu	1/2	100	3	32	72	65
2		^c Hex	1/2	100	3	50	74	61
3		Bn	1/2	100	3	52	70	65
4	4-MeC ₆ H ₄	ⁿ Bu	1/2	100	8	98	75	63
5		^c Hex	1/2	100	6	98	74	63
6		Bn	1/2	100	3	98	79	56
7	Ph*	^c Hex	1/1	60	20	99	78	74
8		Bn	1/1	60	5	87	76	77

*[73]

1. diagram: A Pt-komplexek katalitikus aktivitása



5. Kísérletek részletes leírása

5.1. Alkalmazott készülékek leírása

A reakciókat nyomástartó feltétellel ellátott 300 W-os CEM Discover típusú mikrohullámú reaktorban hajtottuk végre 30-50 W teljesítményen.

Az előállított vegyületek szerkezetét ^{31}P , ^{13}C és ^1H NMR spektroszkópiával igazoltuk. A ^{31}P , ^{13}C és ^1H NMR spektrumok Bruker AV-300 vagy DRX-500 típusú spektrométerrel 121,5, 75,5 és 300 vagy 202,4, 125,7, illetve 500 MHz-en készültek, referenciaanyagként 85%-os foszforsav és TMS szolgáltak.

A nagyfelbontású tömegspektroszkópiás méréseket Q-TOF Premier és Shimadzu LCMS-ITTOF típusú készülékekkel végezték.

5.2. Általános előirat a foszfin-oxidok előállítására

40,0 mmol alkil-halogenidből (4,8 ml benzil-bromid, 6,8 g 4-brómtoluol, 4,8 ml 2-brómtoluol) és 40,0 mmol (0,97 g) magnéziumból előállított Grignard-reagens dietil-éteres oldatához (50 ml) 13,0 mmol (1,70 ml) dietil-foszfít dietil-éteres oldatát (10 ml) csepegtettünk 0 °C-on. A reakcióelegyet 1,5 órán át szobahőmérsékleten kevertettük, majd vízzel (10 ml) és 10%-os sósavval (50 ml) hidrolizáltuk. A vizes fázist dietil-éterrel (2 x 60 ml) extraháltuk, majd az egyesített szerves fázisokat Na_2SO_4 -on szárítottuk. Bepárlás után a nyersterméket oszlopkromatográfiával (szilikagél, eluens: 1% metanol tartalmú CH_2Cl_2) tisztítottuk, így fehér kristályos anyaghoz jutottunk.

5.2.3. Dibenzilfoszfin-oxid

Termelés: 84%; fehér kristályos anyag; op.: 109–110 °C, op. [*52]: 106–107 °C; ^{31}P NMR (CDCl_3) δP (CDCl_3) 36,2, δP (CDCl_3) [*52] 35,5; $[\text{M}+\text{H}]^+_{\text{mért}} = 231,0937$, $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{OP}$ -re számított 231,0933.

5.2.4. Di(*p*-tolil)foszfin-oxid

Termelés: 86%; fehér kristályos anyag; op.: 98–99 °C, op. [*53]: 95–96 °C; ^{31}P NMR (CDCl_3) δP (CDCl_3) 20,7, δP (CDCl_3) [*53] 21,2; $[\text{M}+\text{H}]^+_{\text{mért}} = 231,0920$, $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{OP}$ számított 231,0933.

5.2.5. Di(*o*-tolil)foszfin-oxid

Termelés: 85%; fehér kristályos anyag; op.: 96–97 °C, op. [*92]: 97–98 °C; ^{31}P NMR (CDCl_3) δP (CDCl_3) 17,8, δP (CDCl_3) [*91] 17,8; $[\text{M}+\text{H}]^+_{\text{mért}} = 231,0935$, $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{OP}$ számított 231,0933.

5.3. Általános előirat az aminometil-dibenzil- és aminometil-di(*p*-tolil)foszfin-oxidok előállítására

0,85 mmol amin (0,07 ml *n*-propil-amin, 0,08 ml *n*-butil-amin, 0,10 ml ciklohexil-amin, 0,09 ml benzil-amin, 0,11 ml 4-metoxibenzil-amin, 0,08 ml anilin, 0,105 g 4-metoxi-anilin), 0,85 mmol (0,026 g) paraformaldehid és 0,85 mmol >P(O)H-vegyület (0,20 g dibenzilfoszfinoxid vagy 0,20 g di(*p*-tolil)foszfin oxid), 1,5 ml acetonitril elegyét 100 °C-on 1 óráig kevertettük nyomástartó feltétellel ellátott CEM Discover típusú mikrohullámú reaktorban. A képződött vizet és az oldószert vákuumban eltávolítottuk, majd az így kapott nyersteamékeket 1 cm-es szilikagélen átengedve (eluens: etil-acetát) tisztítottuk. Az alábbi termékekhez jutottunk:

5.3.1. Propilaminometil-dibenzilfoszfin-oxid

Termelés: 96% (0,25 g); fehér kristályos anyag; Op: 80–82 °C; ^{31}P NMR (CDCl_3) δ 44,0; ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 11,6 (CH_3), 22,9 (CH_3CH_2), 34,3 (d, $^1J_{\text{CP}} = 60,0$, P(O)CH_2), 45,2 (d, $^1J_{\text{CP}} = 79,2$, NHCH_2P), 53,7 (d, $^3J_{\text{CP}} = 14,4$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), 126,9 (d, $J_{\text{CP}} = 2,8$, C_4), 128,8 (d, $J_{\text{CP}} = 2,4$, C_3), 129,7 (d, $^3J_{\text{CP}} = 5,1$, C_2), 131,9 (d, $^2J_{\text{CP}} = 7,0$, C_1); ^1H NMR (CDCl_3) δ 0,90 (t, $J_{\text{HH}} = 7,4$, 3H, CH_3), 1,41–1,50 (m, 2H, CH_3CH_2), 1,65 (s, 1H, NH), 2,54 (t, $J_{\text{HH}} = 7,1$, 2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), 2,73 (d, $^1J_{\text{PH}} = 7,8$, 2H, NHCH_2P), 3,10–3,25 (m, 4H, P(O)CH_2), 7,23–7,35 (m, 10H, ArH); $[\text{M}+\text{H}]^+_{\text{mért}} = 302,1676$, $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{NOP}$ számított 302,1668.

5.3.2. Butilaminometil-dibenzilfoszfin-oxid

Termelés: 97% (0,26 g); halvány sárga kristályos anyag; Op: 75–76 °C; ^{31}P NMR (CDCl_3) δ 44,6; ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 13,7 (CH_3), 20,0 (CH_3CH_2), 31,6 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 34,1 (d, $^1J_{\text{CP}} = 60,0$, P(O)CH_2), 45,0 (d, $^1J_{\text{CP}} = 79,1$, NHCH_2P), 51,3 (d, $^3J_{\text{CP}} = 14,3$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{NH}$), 126,7 (d, $J_{\text{CP}} = 2,8$, C_4), 128,5 (d, $J_{\text{CP}} = 2,4$, C_3), 129,5 (d, $^3J_{\text{CP}} = 5,1$, C_2), 131,7 (d, $^2J_{\text{CP}} = 7,1$, C_1); ^1H NMR (CDCl_3) δ 0,90 (t, $J_{\text{HH}} = 7,2$, 3H, CH_3), 1,25–1,48 (m, 4H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1,47 (s, 1H, NH), 2,56 (t, $J_{\text{HH}} = 6,6$, 2H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{NH}$), 2,74 (d, $^1J_{\text{PH}} = 7,7$, 2H, NHCH_2P), 3,07–3,28 (m, 4H, P(O)CH_2), 7,23–7,36 (m, 10H, ArH); $[\text{M}+\text{H}]^+_{\text{mért}} = 316,1837$, $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{NOP}$ számított 316,1825.

5.3.3. Ciklohexilaminometil-dibenzilfoszfin-oxid

Termelés: 95% (0,28 g); fehér kristályos anyag; Op: 125–126 °C; ^{31}P NMR (CDCl_3) δ 44,4; ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 24,8 (C_3), 26,0 (C_4), 33,2 (C_2), 34,3 (d, $^1J_{\text{CP}} = 60,1$, P(O)CH_2), 42,5 (d, $^1J_{\text{CP}} = 79,5$, NHCH_2P), 58,5 (d, $^3J_{\text{CP}} = 13,7$, C_1), 126,9 (d, $J_{\text{CP}} = 2,9$, C_4'), 128,8 (d, $J_{\text{CP}} = 2,4$, C_3'), 129,7 (d, $^3J_{\text{CP}} = 5,1$, C_2'), 132,0 (d, $^2J_{\text{CP}} = 7,0$, C_1'); ^1H NMR (CDCl_3) δ 0,95–1,10 (m, 2H, $\text{C}_2\text{H}_{\text{ax}}$), 1,11–1,29 (m, 3H, $\text{C}_4\text{H}_{\text{ax}}$, $\text{C}_3\text{H}_{\text{ax}}$), 1,53–1,63 (m, 2H, $\text{C}_2\text{H}_{\text{eq}}$), 1,64–1,75 (m, 3H, $\text{C}_4\text{H}_{\text{eq}}$, $\text{C}_3\text{H}_{\text{eq}}$), 1,81 (s, 1H, NH), 2,22–2,34 (m, 1H, C_1H), 2,75 (d, $^1J_{\text{HP}} = 8,3$, 2H,

NHCH₂P), 3,17 (pt, ¹J_{HP} = 14,8, 4H, P(O)CH₂), 7,22–7,36 (m, 10H, ArH); [M+H]⁺_{mért} = 342,1989, C₂₁H₂₉NOP számított 342,1981.

5.3.4. Benzilaminometil-dibenzilfoszfin-oxid

Termelés: 98% (0,29 g); fehér kristályos anyag; Op: 119–121 °C; ³¹P NMR (CDCl₃) δ 43,8; ¹³C NMR (CDCl₃) δ 34,3 (d, ¹J_{CP} = 60,2, P(O)CH₂), 44,4 (d, ¹J_{CP} = 78,9, NHCH₂P), 55,5 (d, ³J_{CP} = 15,2, CH₂NH), 126,9 (d, J_{CP} = 2,8, C_{4'}), 127,3 (C₄), 128,4 (d, J_{CP} = 2,5, C_{3'}), 128,79 (C₃)*, 128,82 (C₂)*, 129,7 (d, ³J_{CP} = 5,1, C_{2'}), 131,8 (d, ²J_{CP} = 7,1, C_{1'}), 139,2 (C₁), *felcserélhető; ¹H NMR (CDCl₃) δ 1,82 (s, 1H, NH), 2,74 (d, ¹J_{HP} = 7,8, 2H, NHCH₂P), 3,15 (pt, ¹J_{HP} = 14,7, 4H, P(O)CH₂), 3,75 (s, 2H, CH₂NH), 7,19–7,32 (m, 15H, ArH); [M+H]⁺_{mért} = 350,1677, C₂₂H₂₅NOP számított 350,1668.

5.3.5. 4-Metoxibenzilaminometil-dibenzilfoszfin-oxid

Termelés: 95% (0,31 g); fehér kristályos anyag; Op: 103–105; ³¹P NMR (CDCl₃) δ 43,9; ¹³C NMR (CDCl₃) δ 34,3 (d, ¹J_{CP} = 60,2, P(O)CH₂), 44,2 (d, ¹J_{CP} = 79,1, NHCH₂P), 54,9 (d, ³J_{CP} = 15,4, CH₂NH), 55,3 (OCH₃), 113,8 (C₂), 126,9 (d, J_{CP} = 2,8, C_{4'}), 128,8 (d, J_{CP} = 2,3, C_{3'}), 129,6 (d, ³J_{CP} = 4,6, C_{2'}), 129,7 (C₃), 131,3 (C₁), 131,8 (d, ²J_{CP} = 7,0, C_{1'}), 158,9 (C₄); ¹H NMR (CDCl₃) δ 1,73 (s, 1H, NH), 2,72 (d, ¹J_{HP} = 7,8, 2H, NHCH₂P), 3,14 (pt, ¹J_{HP} = 14,4, 4H, P(O)CH₂), 3,69 (s, 2H, CH₂NH), 3,81 (s, 3H, OCH₃), 6,86 (d, J_{HH} = 8,4, 2H, C₃H), 7,17–7,32 (m, 12H, ArH); [M+H]⁺_{mért} = 380,1782, C₂₃H₂₇NO₂P számított 380,1774.

5.3.6. Fenilaminometil-dibenzilfoszfin-oxid

Termelés: 94% (0,27 g); fehér kristályos anyag; Op: 159–161 °C; Op[*50]: 158–159; ³¹P NMR (CDCl₃) δ 42,9; ¹³C NMR (CDCl₃) δ 34,7 (d, ¹J_{CP} = 60,4, P(O)CH₂), 39,9 (d, ¹J_{CP} = 75,1, NHCH₂P), 113,5 (C₂), 118,8 (C₄), 127,2 (d, J_{CP} = 2,9, C_{4'}), 129,0 (d, J_{CP} = 2,4, C_{3'}), 129,3 (C₃), 129,7 (d, ³J_{CP} = 5,2, C_{2'}), 131,3 (d, ²J_{CP} = 7,1, C_{1'}), 147,6 (d, ³J_{CP} = 10,6, C₁); ¹H NMR (CDCl₃) δ 2,17 (s, 1H, NH), 3,33–3,14 (m, 6H, CH₂), 6,57 (d, J_{HH} = 7,8, 2H, C₂H), 6,78 (t, J_{HH} = 7,0, 1H, C₄H), 7,18 (t, J_{HH} = 8,0, 2H, C₃H), 7,23–7,38 (m, 10H, ArH); [M+H]⁺_{mért} = 336,1526, C₂₁H₂₃NOP számított 336,1512.

5.3.7. 4-Metoxianilinometil-dibenzilfoszfin-oxid

Termelés: 95% (0,29 g); halvány sárga kristályos anyag; Op: 141–143 °C; ³¹P NMR (CDCl₃) δ 43,0; ¹³C NMR (CDCl₃) δ 34,6 (d, ¹J_{CP} = 60,4, P(O)CH₂), 40,9 (d, ¹J_{CP} = 75,7, NHCH₂P), 55,7 (OCH₃), 114,8 (C₂)*, 114,9 (C₃)*, 127,2 (d, J_{CP} = 2,9, C_{4'}), 129,0 (d, J_{CP} = 2,4, C_{3'}), 129,7 (d, ³J_{CP} = 5,2, C_{2'}), 131,4 (d, ²J_{CP} = 7,1, C_{1'}), 141,7 (d, ³J_{CP} = 11,4, C₁), 153,0 (C₄), *felcserélhető; ¹H NMR (CDCl₃) δ 2,00 (s, 1H, NH), 3,13–3,33 (m, 6H, CH₂), 3,75 (s, 3H, OCH₃), 6,54 (d, 2H, J_{HH} = 8,7, C₂H)*, 6,78 (d, 2H, J_{HH} = 8,8, C₃H)*, 7,22–7,38 (m, 10H, ArH), *felcserélhető; [M+H]⁺_{mért} = 366,1615, C₂₂H₂₅NO₂P számított 366,1617.

5.3.8. Butilaminometil-di(*p*-tolil)foszfin-oxid

Termelés: 96% (0,26 g); halvány sárga olaj; ^{31}P NMR (CDCl_3) δ 29,7; $\delta[\text{C}]$ (C_6D_6) 42,0; ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 13,9 (CH_3CH_2), 20,2 (CH_3CH_2), 21,5 (C_4CH_3) 31,7 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 49,5 (d, $^1J_{\text{CP}} = 80,5$, $\text{P}(\text{O})\text{CH}_2$), 51,4 (d, $^3J_{\text{CP}} = 13,4$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{NH}$), 128,9 (d, $^1J_{\text{CP}} = 99,9$, C_1), 129,3 (d, $^2J_{\text{CP}} = 12,0$, C_2), 131,1 (d, $^3J_{\text{CP}} = 9,5$, C_3), 142,2 (d, $J_{\text{CP}} = 2,7$, C_4); ^1H NMR (CDCl_3) δ 0,87 (t, $J_{\text{HH}} = 7,2$, 3H, CH_3CH_2), 1,22–1,35 (m, 2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1,37–1,49 (m, 2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1,45 (s, 1H, NH), 2,40 (s, 6H, C_4CH_3), 2,67 (t, $J_{\text{HH}} = 7,0$, 2H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{NH}$), 3,43 (d, $^1J_{\text{HP}} = 8,0$, 2H, NHCH_2P), 7,27 (d, $^3J_{\text{HP}} = 5,6$, 4H, C_3H), 7,68 (dd, $^2J_{\text{HP}} = 11,1$, $J_{\text{HP}} = 8,1$, 4H, C_2H); $[\text{M}+\text{H}]^+_{\text{mért}} = 316,1828$, $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{NOP}$ számított 316,1825.

5.3.9. Ciklohexilaminometil-di(*p*-tolil)foszfin-oxid

Termelés: 98% (0,28 g); halvány sárga olaj; ^{31}P NMR (CDCl_3) δ 29,6; ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 21,5 (CH_3), 22,5 (C_3), 26,7 (C_4), 31,6 (C_2), 49,5 (d, $^1J_{\text{CP}} = 80,5$, $\text{P}(\text{O})\text{CH}_2$), 51,7 (d, $^3J_{\text{CP}} = 13,3$, C_1), 128,9 (d, $^1J_{\text{CP}} = 99,9$, C_1'), 129,2 (d, $^2J_{\text{CP}} = 12,0$, C_2'), 131,1 (d, $^3J_{\text{CP}} = 9,6$, C_3'), 142,2 (d, $J_{\text{CP}} = 2,7$, C_4'); ^1H NMR (CDCl_3) δ 0,83–0,89 (m, 3H, $\text{C}_4\text{H}_{\text{ax}}$, $\text{C}_3\text{H}_{\text{ax}}$), 1,19–1,30 (m, 5H, $\text{C}_2\text{H}_{\text{ax}}$, $\text{C}_4\text{H}_{\text{eq}}$, $\text{C}_3\text{H}_{\text{eq}}$), 1,37–1,49 (m, 2H, $\text{C}_2\text{H}_{\text{eq}}$), 1,75 (s, 1H, NH), 2,39 (s, 6H, CH_3), 2,66 (t, $^3J_{\text{HP}} = 7,1$, 1H, C_1H), 3,43 (d, $^1J_{\text{HP}} = 7,8$, 2H, NHCH_2P), 7,22–7,31 (m, 14H, C_3'), 7,67 (d, $^2J_{\text{HP}} = 11,1$, $J_{\text{HP}} = 8,1$, 4H, C_2H); $[\text{M}+\text{H}]^+_{\text{mért}} = 342,1987$, $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{NOP}$ számított 342,1994.

5.3.10. Benzilaminometil-di(*p*-tolil)foszfin-oxid

Termelés: 95% (0,28 g); halvány sárga kristályos anyag; Op: 115–117 °C; ^{31}P NMR (CDCl_3) δ 29,9; ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 21,5 (C_4CH_3), 48,3 (d, $^1J_{\text{CP}} = 81,2$, $\text{P}(\text{O})\text{CH}_2$), 55,1 (d, $^1J_{\text{CP}} = 14,3$, $\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{P}$), 127,1 (C_4), 128,2 (C_2), 128,3 (C_3), 128,8 (d, $^1J_{\text{CP}} = 100,4$, C_1), 129,3 (d, $^2J_{\text{CP}} = 12,0$, C_2'), 131,1 (d, $^3J_{\text{CP}} = 9,6$, C_3'), 139,2 (C_1), 142,3 (d, $J_{\text{CP}} = 2,8$, C_4'); ^1H NMR (CDCl_3) δ 2,00 (s, 1H, NH), 2,40 (s, 6H, CH_3), 3,39 (d, $^1J_{\text{HP}} = 8,0$, 2H, NHCH_2P), 3,87 (s, 2H, CH_2NH), 7,22–7,34 (m, 9H, ArH, C_3H), 7,65 (dd, $^2J_{\text{HP}} = 11,1$, $J_{\text{HP}} = 8,1$, 4H, C_2H); $[\text{M}+\text{H}]^+_{\text{mért}} = 350,1669$, $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{NOP}$ számított 350,1668.

5.3.11. Fenilaminometil-di(*p*-tolil)foszfin-oxid

Termelés: 94% (0,27 g); sárga kristályos anyag; Op: 139–141 °C; ^{31}P NMR (CDCl_3) δ 30,1; ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 21,6 (CH_3), 43,9 (d, $^1J_{\text{CP}} = 78,8$, $\text{P}(\text{O})\text{CH}_2$), 113,4 (C_2), 118,5 (C_4), 127,9 (d, $^1J_{\text{CP}} = 102,8$, C_1'), 129,2 (C_3) 129,5 (d, $^2J_{\text{CP}} = 12,3$, C_2'), 131,1 (d, $^3J_{\text{CP}} = 9,9$, C_3'), 142,9 (d, $J_{\text{CP}} = 2,8$, C_4'), 147,7 (d, $^3J_{\text{CP}} = 11,2$, C_1); ^1H NMR (CDCl_3) δ 2,39 (s, 6H, CH_3), 3,88 (d, $J_{\text{PH}} = 9,0$, 2H, $\text{P}(\text{O})\text{CH}_2$), 3,99 (s, 1H, NH), 6,65 (d, $J_{\text{HH}} = 8,3$, 2H, C_2H), 6,74 (t, $J_{\text{HH}} = 7,1$, 1H, C_4H), 7,16 (t, $J_{\text{HH}} = 7,7$, 2H, C_3H), 7,24–7,31 (m, 4H, $\text{C}_3'\text{H}$), 7,66 (dd, $^2J_{\text{HP}} = 11,4$, $J_{\text{HP}} = 8,0$, 4H, C_2H); $[\text{M}+\text{H}]^+_{\text{mért}} = 336,1507$, $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{NOP}$ számított 336,1512.

5.4. Általános előirat az *N,N*-bisz(dibenzil-, di-*p*-tolil-, illetve di-*o*-tolilfoszfinoilmetil)-aminok előállítására

0,85 mmol amin (0,07 ml *n*-propil-amin, 0,08 ml *n*-butil-amin, 0,10 ml ciklohexil-amin, 0,09 ml benzil-amin, 0,11 ml 4-metoxi-benzil-amin, 0,08 ml anilin, 0,11 g 4-metoxi-anilin), 1,7 mmol (0,05 g) paraformaldehid és 1,7 mmol >P(O)H vegyület (0,40 g dibenzilfoszfinoxid, 0,40 g di(*p*-tolil)foszfinoxid, 0,40 g di(*o*-tolil)foszfinoxid), 2,5 ml acetonitril elegyét 100 °C-on 1 óráig kevertettük nyomástartó feltétellel ellátott CEM Discover típusú mikrohullámú reaktorban. A képződött vizet és az oldószert vákuumban eltávolítottuk, majd az így kapott nyerstermékeket 1 cm-es szilikagélen átengedve (eluens: etil-acetát) tisztítottuk. Az alábbi termékekhez jutottunk:

5.4.1. *N,N*-Bisz(dibenzilfoszfinoilmetil)-propil-amin

Termelés: 95% (0,44 g); fehér kristályos anyag; Op: 183–185 °C; ^{31}P NMR (CDCl_3) δ 40,4; ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 11,6 (CH_3), 19,8 (CH_3CH_2), 35,5 (d, $^1J_{\text{CP}} = 60,0$, P(O)CH_2), 53,5 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 87,9$, $^3J_{\text{CP}} = 7,9$, NCH_2P), 60,6 (d, $^3J_{\text{CP}} = 6,1$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 126,8 (d, $J_{\text{CP}} = 2,6$, C_4), 128,7 (d, $J_{\text{CP}} = 2,0$, C_3), 129,8 (d, $^3J_{\text{CP}} = 5,3$, C_2), 131,8 (d, $^2J_{\text{CP}} = 7,3$, C_1); ^1H NMR (CDCl_3) δ 0,89 (t, $J_{\text{HH}} = 7,2$, 3H, CH_3), 1,28–1,44 (m, 2H, CH_3CH_2), 2,73 (t, $J_{\text{HH}} = 7,2$, 2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2,94 (d, $^1J_{\text{HP}} = 7,4$, 4H, NCH_2P), 3,02–3,30 (m, 8H, P(O)CH_2), 7,18–7,39 (m, 20H, ArH); $[\text{M}+\text{H}]^+_{\text{mért}} = 544,2523$, $\text{C}_{33}\text{H}_{40}\text{NO}_2\text{P}_2$ számított 544,2529

5.4.2. *N,N*-Bisz(dibenzilfoszfinoilmetil)-butil-amin

Termelés: 96% (0,45 g); fehér kristályos anyag; Op: 174–176 °C; ^{31}P NMR (CDCl_3) δ 40,5; ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 14,0 (CH_3CH_2), 20,2 (CH_3CH_2), 28,9 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 35,5 (d, $^1J_{\text{CP}} = 60,1$, P(O)CH_2), 53,4 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 87,9$, $^3J_{\text{CP}} = 7,1$, NCH_2P), 58,5 (d, $^3J_{\text{CP}} = 6,1$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{N}$), 126,8 (d, $J_{\text{CP}} = 2,5$, C_4), 128,7 (d, $J_{\text{CP}} = 1,8$, C_3), 129,8 (d, $^3J_{\text{CP}} = 5,2$, C_2), 131,8 (d, $^2J_{\text{CP}} = 7,3$, C_1); ^1H NMR (CDCl_3) δ 0,88 (t, $J_{\text{HH}} = 6,0$, 3H, CH_3), 1,21–1,32 (m, 4H, CH_3CH_2), 2,73 (t, $J_{\text{HH}} = 7,1$, 2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 2,91 (d, $^1J_{\text{HP}} = 4,4$, 4H, NCH_2P), 3,02–3,27 (m, 8H, P(O)CH_2), 7,19–7,33 (m, 20H, ArH); $[\text{M}+\text{H}]^+_{\text{mért}} = 558,2708$, $\text{C}_{37}\text{H}_{39}\text{NO}_2\text{P}_2$ számított 558,2691.

5.4.3. *N,N*-Bisz(dibenzilfoszfinoilmetil)-ciklohexil-amin

Termelés: 95% (0,47 g); fehér kristályos anyag; Op: 205–207 °C; ^{31}P NMR (CDCl_3) δ 40,3; ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 25,6 (C_3), 26,1 (C_4), 28,2 (C_2), 35,4 (d, $^1J_{\text{CP}} = 60,3$, P(O)CH_2), 50,1 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 91,0$, $^3J_{\text{CP}} = 7,6$, NCH_2P), 61,9 (t, $^3J_{\text{CP}} = 10,7$, C_1), 126,7 (d, $J_{\text{CP}} = 2,5$, C_4'), 128,6 (d, $J_{\text{CP}} = 2,1$, C_3'), 129,8 (d, $^3J_{\text{CP}} = 5,2$, C_2'), 132,0 (d, $^2J_{\text{CP}} = 7,3$, C_1'); ^1H NMR (CDCl_3) δ 0,84–1,33 (m, 5H, $\text{C}_2\text{H}_{\text{ax}}$, $\text{C}_4\text{H}_{\text{ax}}$, $\text{C}_3\text{H}_{\text{ax}}$), 1,55–1,77 (m, 5H, $\text{C}_2\text{H}_{\text{eq}}$, $\text{C}_4\text{H}_{\text{eq}}$, $\text{C}_3\text{H}_{\text{eq}}$), 2,92 (d, $^1J_{\text{HP}} = 4,7$, 4H, NCH_2P), 2,99–3,32 (m, 9H, C_1H , P(O)CH_2), 7,19–7,33 (m, 20H, ArH); $[\text{M}+\text{H}]^+_{\text{mért}} = 584,2835$, $\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{NO}_2\text{P}_2$ számított 584,2842.

5.4.4. *N,N*-Bisz(dibenzilfoszfinoilmetil)-benzil-amin

Termelés: 97% (0,49 g); halvány sárga kristályos anyag; Op: 175–177 °C; ^{31}P NMR (CDCl_3) δ 40,4; ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 35,3 (d, $^1J_{\text{CP}} = 60,4$, P(O)CH_2), 52,5 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 87,5$, $^3J_{\text{CP}} = 6,9$, NCH_2P), 63,6 (t, $^3J_{\text{CP}} = 6,3$, CH_2N), 126,7 (d, $J_{\text{CP}} = 2,6$, C_4'), 127,6 (C_4), 128,4 (C_3), 128,6 (d, $J_{\text{CP}} = 2,1$, C_3'), 129,7 (d, $^3J_{\text{CP}} = 5,1$, C_2'), 130,1 (C_2), 131,7 (d, $^2J_{\text{CP}} = 7,3$, C_1'), 137,5 (C_1); ^1H NMR (CDCl_3) δ 2,92 (d, 4H, $^1J_{\text{HP}} = 4,5$, NCH_2P), 3,05 (pt, 8H, $^1J_{\text{HP}} = 14,8$, P(O)CH_2), 3,88 (s, 2H, CH_2N), 7,08–7,15 (m, 5H, ArH), 7,18–7,34 (m, 20H, Ar'H); $[\text{M}+\text{H}]^+_{\text{mért}} = 592,2555$, $\text{C}_{37}\text{H}_{40}\text{NO}_2\text{P}_2$ számított 592,2529.

5.4.5. *N,N*-Bisz(dibenzilfoszfinoilmetil)-4-metoxibenzil-amin

Termelés: 94% (0,50 g); fehér kristályos anyag; Op: 128–130 °C; ^{31}P NMR (CDCl_3) δ 40,5; ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 35,4 (d, $^1J_{\text{CP}} = 60,3$, P(O)CH_2), 52,3 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 88,0$, $^3J_{\text{CP}} = 7,5$, NCH_2P), 55,2 (OCH_3), 62,3 (t, $^3J_{\text{CP}} = 6,7$, CH_2N), 113,8 (C_3), 126,7 (d, $J_{\text{CP}} = 2,4$, C_4'), 128,6 (d, $J_{\text{CP}} = 1,9$, C_3'), 129,6 (C_1), 129,8 (d, $^3J_{\text{CP}} = 5,2$, C_2'), 131,3 (C_2), 131,8 (d, $^3J_{\text{CP}} = 7,3$, C_1'), 159,1 (C_4); ^1H NMR (CDCl_3) δ 2,91 (d, 4H, $^1J_{\text{HP}} = 3,8$, NCH_2P), 3,06 (pt, 8H, $^1J_{\text{HP}} = 14,0$, P(O)CH_2), 3,80 (s, 2H, CH_2N), 3,81 (s, 3H, OCH_3), 6,82 (d, $J_{\text{HH}} = 8,1$, 2H, C_3H), 7,09–7,29 (m, 22H, ArH); $[\text{M}+\text{H}]^+_{\text{mért}} = 622,2648$, $\text{C}_{38}\text{H}_{42}\text{NO}_3\text{P}_2$ számított 622,2640.

5.4.6. *N,N*-Bisz(di-*p*-tolilfoszfinoilmetil)-butil-amin

Termelés: 98% (0,46 g); halvány sárga olaj; ^{31}P NMR (CDCl_3) δ 29,5; ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 13,9 (CH_3CH_2), 19,9 (CH_3CH_2), 21,4 (C_4CH_3), 28,5 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 55,9 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 85,1$, $^3J_{\text{CP}} = 7,7$, NCH_2P), 58,3 (t, $^3J_{\text{CP}} = 6,9$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{N}$), 128,9 (d, $^2J_{\text{CP}} = 11,8$, C_2), 129,2 (d, $^1J_{\text{CP}} = 99,9$, C_1), 131,1 (d, $^3J_{\text{CP}} = 9,5$, C_3), 141,7 (d, $J_{\text{CP}} = 2,8$, C_4); ^1H NMR (CDCl_3) δ 0,73 (t, $J_{\text{HH}} = 7,2$, 3H, CH_3CH_2), 0,95–1,09 (m, 2H, CH_3CH_2), 1,16–1,29 (m, 2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2,32 (s, 12H, C_4CH_3), 2,93 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$, 2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3,62 (d, $^1J_{\text{HP}} = 5,5$, 4H, NCH_2P), 7,12 (d, $^3J_{\text{HP}} = 7,8$, 8H, C_3H), 7,59 (dd, $^2J_{\text{HP}} = 11,0$, $J_{\text{HP}} = 8,1$, 8H, C_2H); $[\text{M}+\text{H}]^+_{\text{mért}} = 558,2680$, $\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{NO}_2\text{P}_2$ számított 558,2685.

5.4.7. *N,N*-Bisz(di-*p*-tolilfoszfinoilmetil)-ciklohexil-amin

Termelés: 95% (0,47 g); halvány sárga olaj; ^{31}P NMR (CDCl_3) δ 30,2; ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 21,5 (CH_3), 24,6 (C_3), 25,6 (C_4), 27,7 (C_2), 51,8 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 87,2$, $^3J_{\text{CP}} = 8,0$, NCH_2P), 61,7 (t, $^3J_{\text{CP}} = 5,9$, C_1), 128,9 (d, $J_{\text{CP}} = 12,0$, C_2'), 129,1 (d, $^2J_{\text{CP}} = 99,9$, C_1'), 131,2 (d, $^3J_{\text{CP}} = 9,4$, C_2'), 141,6 (d, $J_{\text{CP}} = 2,8$, C_4'); ^1H NMR (CDCl_3) δ 0,88–1,07 (m, 3H, $\text{C}_4\text{H}_{\text{ax}}$, $\text{C}_3\text{H}_{\text{ax}}$), 1,20–1,35 (m, 3H, $\text{C}_2\text{H}_{\text{ax}}$), 1,58–1,77 (m, 5H, $\text{C}_2\text{H}_{\text{eq}}$, $\text{C}_4\text{H}_{\text{eq}}$, $\text{C}_3\text{H}_{\text{eq}}$), 2,34 (s, 12H CH_3), 3,42 (t, $^3J_{\text{HP}} = 11,5$, 1H, C_1H), 3,69 (d, $^1J_{\text{HP}} = 6,5$, 4H, NCH_2P), 7,14 (d, $^3J_{\text{HP}} = 6,2$, 8H, C_3H), 7,62 (dd, $^2J_{\text{HP}} = 10,8$, $J_{\text{HP}} = 8,1$, 8H, C_2H); $[\text{M}+\text{H}]^+_{\text{mért}} = 584,2836$, $\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{NO}_2\text{P}_2$ számított 584,2842.

5.4.8. *N,N*-Bisz(di-*p*-tolilfoszfinoilmetil)-benzil-amin

Termelés: 94% (0,47 g); halvány sárga olaj; ^{31}P NMR (CDCl_3) δ 30,2; ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 21,5 (CH_3), 55,1 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 85,0$, $^3J_{\text{CP}} = 7,7$, NCH_2P), 63,1 (t, $^3J_{\text{CP}} = 7,5$, CH_2N), 127,1 (C_4), 127,9 (C_2), 128,9 (d, $^1J_{\text{CP}} = 100,7$, C_1), 129,0 (d, $^2J_{\text{CP}} = 12,1$, C_2), 129,8 (C_3), 131,1 (d, $^3J_{\text{CP}} = 9,5$, C_3), 137,7 (C_1), 141,7 (d, $J_{\text{CP}} = 2,8$, C_4); ^1H NMR (CDCl_3) δ 2,35 (s, 12H, CH_3), 3,67 (d, 4H, $^1J_{\text{HP}} = 6,2$, NCH_2P), 4,08 (s, 2H, CH_2N), 6,88 (d, 2H, $J_{\text{HH}} = 7,0$, C_2H), 7,07–7,28 (m, 11H, C_3H , C_3H , C_4H), 7,50 (dd, $^2J_{\text{HP}} = 11,0$, $J_{\text{HP}} = 8,1$, 8H, C_2H); $[\text{M}+\text{H}]^+_{\text{mért}} = 592,2522$, $\text{C}_{37}\text{H}_{40}\text{NO}_2\text{P}_2$ számított 592,2529.

5.4.9. *N,N*-Bisz(di-*o*-tolilfoszfinoilmetil)-butil-amin

Termelés: 90% (0,42 g); halvány sárga olaj; ^{31}P NMR (CDCl_3) δ 31,1; ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 14,0, (CH_3CH_2), 20,3 (CH_3CH_2), 21,2 (d, $^3J_{\text{CP}} = 3,5$, C_2CH_3), 28,2 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 55,4 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 83,1$, $^3J_{\text{CP}} = 6,8$, NCH_2P), 58,6 (t, $^3J_{\text{CP}} = 6,4$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{N}$), 125,5 (d, $^2J_{\text{CP}} = 11,9$, C_6), 131,3 (d, $^1J_{\text{CP}} = 94,0$, C_1), 131,5 (C_5), 131,6 (C_4), 132,4 (d, $^3J_{\text{CP}} = 10,5$, C_3), 141,6 (d, $^2J_{\text{CP}} = 8,3$, C_2CH_3); ^1H NMR (CDCl_3) δ 0,81 (t, $J_{\text{HH}} = 7,3$, 3H, CH_3CH_2), 1,11–1,28 (m, 2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1,31–1,44 (m, 2H, CH_3CH_2), 2,27 (s, 12H, C_2CH_3), 3,12 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,3$, 2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3,84 (d, $^1J_{\text{HP}} = 5,3$, 4H, NCH_2P), 7,06–7,15 (m, 8H, C_4H , C_5H), 7,28–7,36 (m, 4H, C_3H), 7,80 (dd, $^2J_{\text{HP}} = 12,6$, $J_{\text{HP}} = 7,6$, 4H, C_6H).

5.4.10. *N,N*-Bisz(di-*o*-tolilfoszfinoilmetil)-ciklohexil-amin

Termelés: 85% (0,42 g); halvány sárga olaj; ^{31}P NMR (CDCl_3) δ 31,0; ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 21,2 (d, $^3J_{\text{CP}} = 4,1$, C_2CH_3), 25,8 (C_3), 26,2 (C_4), 27,7 (C_2), 54,8 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 80,6$, $^3J_{\text{CP}} = 10,1$, NCH_2P), 61,8 (t, $^3J_{\text{CP}} = 6,3$, C_1), 125,4 (d, $^2J_{\text{CP}} = 11,7$, C_6), 131,3 (d, $^2J_{\text{CP}} = 94,5$, C_1), 131,5 (C_5), 131,6 (C_4), 132,5 (d, $^3J_{\text{CP}} = 10,3$, C_3), 141,6 (d, $^2J_{\text{CP}} = 8,2$, C_2CH_3); ^1H NMR (CDCl_3) δ 0,99–1,16 (m, 3H, $\text{C}_2\text{H}_{\text{ax}}$, $\text{C}_4\text{H}_{\text{ax}}$), 1,30–1,39 (m, 2H, $\text{C}_3\text{H}_{\text{ax}}$), 1,69–1,88 (m, 5H, $\text{C}_2\text{H}_{\text{eq}}$, $\text{C}_4\text{H}_{\text{eq}}$, $\text{C}_3\text{H}_{\text{eq}}$), 2,25 (s, 12H, CH_3), 3,75 (t, $^3J_{\text{HP}} = 11,7$, 1H, C_1H), 3,90 (d, $^1J_{\text{HP}} = 6,5$, 4H, NCH_2P), 7,29–7,37 (m, 8H, C_4H , C_5H), 7,07–7,18 (m, 4H, C_3H), 7,87 (dd, $^2J_{\text{HP}} = 12,4$, $J_{\text{HP}} = 7,6$, 4H, C_6H).

5.4.11. *N,N*-Bisz(di-*o*-tolilfoszfinoilmetil)-benzil-amin

Termelés: 88% (0,44 g); halvány sárga olaj; ^{31}P NMR (CDCl_3) δ 31,0; ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 21,1 (d, $^3J_{\text{CP}} = 4,3$, C_2CH_3), 55,0 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 83,4$, $^3J_{\text{CP}} = 7,1$, NCH_2P), 63,4 (t, $^3J_{\text{CP}} = 6,4$, CH_2N), 125,4 (d, $^2J_{\text{CP}} = 11,7$, C_6), 127,3 (C_4), 128,1 (C_2), 130,0 (C_3), 130,9 (d, $^1J_{\text{CP}} = 88,4$, C_1), 131,5 (C_4), 131,6 (C_5), 132,6 (d, $^3J_{\text{CP}} = 10,2$, C_3), 137,4 (C_1), 141,6 (d, $^2J_{\text{CP}} = 8,6$, C_2CH_3); ^1H NMR (CDCl_3) δ 2,15 (s, 12H, CH_3), 3,87 (d, 4H, $^1J_{\text{HP}} = 5,8$, NCH_2P), 4,26 (s, 2H, CH_2N), 7,04–7,12 (m, 10H, ArH , $\text{Ar}'\text{H}$), 7,13–7,21 (m, 3H, $\text{Ar}'\text{H}$), 7,28–7,36 (m, 4H, C_3H), 7,75 (dd, $^2J_{\text{HP}} = 12,6$, $J_{\text{HP}} = 7,5$, 4H, C_6H).

5.5. Általános előirat a bisz(dibenzil- vagy di(*p*-tolil)foszfinometil)-benzil-amin-borán-komplex előállítására

0,12 g (0,20 mmol) bisz(>P(O)CH₂)benzilaminhoz 0,15 ml (1,20 mmol) fenilszilánt adtunk nitrogén atmoszféra alatt. A reakcióelegyet 120 °C-on 2,5 óráig kevertettük nyomástartó feltétellel ellátott CEM Discover típusú mikrohullámú reaktorban. Ezt követően a terméket 1 ml légtelenített toluolban oldottuk és 0,4 ml 2M-os THF-es BH₃·SMe₂ oldatot (0,80 mmol) adtunk hozzá, és egy éjszakán át szobahőmérsékleten nitrogén alatt kevertettük. A borán feleslegét 3 ml desztillált víz lassú becsepegtetésével bontottuk el. Tíz perc kevertetés után a kivált bórsavat szűréssel eltávolítottuk, és a fázisokat elválasztottuk. Az egyesített szerves fázist Na₂SO₄-on szárítottuk. Az oldószert vákuumban eltávolítottuk, majd a nyersterméket oszlopkromatográfiával tisztítottuk (szilikagél, eluens: 3% metanol tartalmú CH₂Cl₂).

5.5.1. Bisz(dibenzilfoszfinometil)-benzil-amin-borán-komplex

Termelés: 74% (0,09 g); halvány sárga olaj; ¹¹B NMR (CDCl₃) δ -34,6; ³¹P NMR (CDCl₃) δ 12,1; ¹³C NMR (CDCl₃) δ 31,1 (d, ¹J_{CP} = 29,3, PCH₂), 50,9 (dd, ¹J_{CP} = 41,3, ³J_{CP} = 5,3, NCH₂P), 61,6 (t, ³J_{CP} = 4,5, CH₂N), 127,0 (d, J_{CP} = 2,6, C_{4'}), 127,7 (C₄), 128,51 (d, J_{CP} = 2,2, C_{3'}), 128,52 (C₃)*, 129,8 (C₂)*, 129,9 (d, ³J_{CP} = 4,1, C_{2'}), 131,9 (d, ²J_{CP} = 5,4, C_{1'}), 137,3 (C₁), *felcserélhető; ¹H NMR (CDCl₃) δ 0,35–1,30 (m, 6H, BH₃), 2,88–3,04 (m, 12H, NCH₂P és PCH₂), 3,77 (s, 2H, CH₂N), 7,07–7,12 (m, 5H, ArH), 7,20–7,35 (m, 20H, Ar'H); [M+H]⁺_{mért} = 588,3333, C₃₇H₄₆B₂NP₂ számított 588,3328.

5.5.2. Bisz(di-*p*-tolilfoszfinometil)-benzil-amin-borán-komplex

Termelés: 69% (0,08 g); halvány sárga olaj; ¹¹B NMR (CDCl₃) δ -34,8; ³¹P NMR (CDCl₃) δ 9,3; ¹³C NMR (CDCl₃) δ 21,4 (CH₃), 53,2 (dd, ¹J_{CP} = 40,0, ³J_{CP} = 3,6, NCH₂P), 60,9 (t, ³J_{CP} = 4,0, CH₂N), 125,3 (d, ¹J_{CP} = 54,9, C_{1'}), 127,1 (C₄), 127,9 (C₂)*, 129,2 (C₃)*, 129,4 (d, ²J_{CP} = 10,0, C_{2'}), 132,5 (d, ³J_{CP} = 8,9, C_{3'}), 137,5 (C₁), 141,4 (d, J_{CP} = 2,2, C_{4'}), *felcserélhető; ¹H NMR (CDCl₃) δ 0,80–1,45 (m, 6H, BH₃), 2,36 (s, 12H, CH₃), 3,83 (s, 4H, NCH₂P), 3,90 (s, 2H, CH₂N), 6,88 (d, 2H, J_{HH} = 7,1, C₂H), 7,09–7,20 (m, 11H, C₃'H, C₃H, C₄H), 7,42–7,48 (m, 8H, C₂'H); [M+H]⁺_{mért} = 588,3333, C₃₇H₄₆B₂NP₂ számított 588,3328.

5.6. Általános előirat gyűrűs átmenetifém-komplexek előállítására

0,20 mmol bisz(>P(O)CH₂)aminhoz (0,11 g *N,N*-bisz(dibenzil- vagy di-*p*-tolilfoszfinoilmetil)butilamin vagy 0,11 g *N,N*-bisz(dibenzil- vagy di-*p*-tolilfoszfinoilmetil)ciklohexilamin vagy 0,12 g *N,N*-bisz(dibenzil- vagy di-*p*-tolilfoszfinoilmetil)benzilamin) 0,15 ml (1,20 mmol) fenilszilánt adtunk nitrogén atmoszféra alatt. A reakcióelegyet 120 °C-on 2,5 óráig kevertettük nyomástartó feltétellel

ellátott CEM Discover típusú mikrohullámú reaktorban. Ezt követően a terméket 1 ml légtelenített benzolban oldottuk és 0,10 g (0,21 mmol) diklór-dibenzonitril-platinát vagy 0,81 g (0,21 mmol) diklór-dibenzonitril-palládiumot adtunk hozzá, majd egy éjszakán át szobahőmérsékleten nitrogén alatt kevertettük. A kivált komplexet szűrtük, pentán-aceton elegyével (8:2) mostuk és szárítottuk.

5.6.1. [Bisz(dibenzilfoszfinometil)-butil-amin]-diklór-platina(II)

Termelés: 75% (0,12 g); fehér por; ^{31}P NMR (d-DMSO) δ -4,6 ($^1J_{\text{P-Pt}} = 3400$); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 13,7 (CH_3CH_2), 20,3 (CH_3CH_2), 30,0 (d, $^1J_{\text{CP}} = 37,3$, PCH_2), 30,5 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 52,0 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 68,8$, $^3J_{\text{CP}} = 5,6$, NCH_2P), 61,6 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{N}$), 126,5 (C_4), 128,2 (C_3), 129,9 (C_2), 132,9 (d, $^2J_{\text{CP}} = 7,3$, C_1); ^1H NMR (CDCl_3) δ 0,82-0,92 (m, 3H, CH_3), 1,11-1,26 (m, 4H, CH_3CH_2 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2,16 (s, 2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 2,44 (s, 4H, NCH_2P), 3,01-3,14 és 3,51-3,64 (m, 8H, PCH_2), 7,15-7,35 (m, 20H, ArH); $[\text{M}-\text{Cl}]^+_{\text{mért}} = 754,2061$, $\text{C}_{34}\text{H}_{41}\text{NP}_2\text{ClPt}$ számított 754,2051.

5.6.2. [Bisz(dibenzilfoszfinometil)-ciklohexil-amin]-diklór-platina(II)

Termelés: 58% (0,09 g); fehér por; ^{31}P NMR (CDCl_3) δ -6,1 ($^1J_{\text{P-Pt}} = 3404$); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 25,2 (C_3), 25,3 (C_4), 26,9 (C_2), 31,0 (d, $^1J_{\text{CP}} = 35,7$, PCH_2), 56,2 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 73,8$, $^3J_{\text{CP}} = 4,9$, NCH_2P), 67,2 (bs, C_1), 126,5 (C_4'), 128,2 (C_3'), 129,9 (C_2'), 133,1 (C_1'); ^1H NMR (CDCl_3) δ 0,90-1,13 (m, 5H, $\text{C}_2\text{H}_{\text{ax}}$, $\text{C}_4\text{H}_{\text{ax}}$, $\text{C}_3\text{H}_{\text{ax}}$), 1,23-1,32 (m, 2H, $\text{C}_2\text{H}_{\text{eq}}$), 1,49-1,56 és 1,65-1,73 (m, 3H $\text{C}_4\text{H}_{\text{eq}}$, $\text{C}_3\text{H}_{\text{eq}}$), 1,71 (s, 1H, C_1H), 2,58 (s, 4H, NCH_2P), 3,03-3,14 és 3,53-3,64 (m, 8H, PCH_2), 7,15-7,38 (m, 20H, ArH); $[\text{M}-\text{Cl}]^+_{\text{mért}} = 780,2217$, $\text{C}_{36}\text{H}_{43}\text{NP}_2\text{ClPt}$ számított 780,2207.

5.6.3. [Bisz(dibenzilfoszfinometil)-benzil-amin]-diklór-platina(II)

Termelés: 69% (0,11 g); fehér por; ^{31}P NMR (d-DMSO) δ -5,2 ($^1J_{\text{P-Pt}} = 3404$); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 30,7 (d, $^1J_{\text{CP}} = 35,9$, PCH_2), 46,8 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 55,2$, $^3J_{\text{CP}} = 3,2$, NCH_2P), 65,4 (t, $^3J_{\text{CP}} = 10,9$, CH_2N), 126,6 (C_4'), 127,9 (C_4), 128,4 (C_3'), 129,4 (C_3), 129,7 (C_2'), 130,3 (C_2), 133,3 (C_1'), 135,5 (C_1); ^1H NMR (CDCl_3) δ 2,96-3,06 (m, 2H, CH_2N), 3,29-3,51 (m, 12H, NCH_2P , PCH_2), 7,05-7,24 (m, 16H) és 7,33-7,48 (m, 9H) (ArH, Ar'H); $[\text{M}-\text{Cl}]^+_{\text{mért}} = 788,1910$, $\text{C}_{37}\text{H}_{39}\text{NP}_2\text{ClPt}$ számított 788,1894.

5.6.4. [Bisz(di-*p*-tolilfoszfinometil)-butil-amin]-diklór-platina(II)

Termelés: 74% (0,12 g); halvány sárga por; ^{31}P NMR (CDCl_3) δ -9,6 ($^1J_{\text{P-Pt}} = 3408$); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 13,8 (CH_3CH_2), 20,1 (CH_3CH_2), 21,4 (C_4CH_3), 29,2 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 56,6 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 61,6$, $^3J_{\text{CP}} = 5,0$, NCH_2P), 62,8 (t, $^3J_{\text{CP}} = 11,4$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{N}$), 125,1 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 72,6$, $^3J_{\text{CP}} = 5,3$, C_1), 129,05 (d, $^2J_{\text{CP}} = 5,8$), 129,10 (d, $^2J_{\text{CP}} = 5,7$) (C_2), 133,68 (d, $^3J_{\text{CP}} = 4,9$), 133,72 (d, $^3J_{\text{CP}} = 4,9$) (C_3), 141,6 (C_4); ^1H NMR

(CDCl₃) δ 0,78 (t, $J_{\text{HH}} = 7,3$, 3H, CH₃CH₂), 1,01–1,10 (m, 2H, CH₃CH₂), 1,25–1,32 (m, 2H, CH₃CH₂CH₂), 2,38 (s, 12H, C₄CH₃), 2,51 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,0$, 2H, CH₃CH₂CH₂CH₂N), 3,31 (d, $^1J_{\text{HP}} = 2,6$, 4H, NCH₂P), 7,20 (d, $^3J_{\text{HP}} = 7,2$, 8H, C₃H), 7,70 (dd, $^2J_{\text{HP}} = 10,9$, $J_{\text{HP}} = 8,1$, 8H, C₂H); [M–Cl]⁺_{mért} = 754,2048, C₃₄H₄₁NP₂ClPt számított 754,2030.

5.6.5. [Bisz(di-*p*-tolilfoszfinometil)-ciklohexil-amin]-diklór-platina(II)

Termelés: 59% (0,09 g); fehér por; ³¹P NMR (CDCl₃) δ –11,7 ($^1J_{\text{P-Pt}} = 3448$); ¹³C NMR (CDCl₃) δ 21,4 (CH₃), 25,7 (C₃), 27,9 (C₂), 29,2 (C₄), 54,4 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 62,5$, $^3J_{\text{CP}} = 5,6$, NCH₂P), 69,0 (t, $^3J_{\text{CP}} = 9,5$, C₁), 125,1 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 71,7$, $^3J_{\text{CP}} = 4,6$, C_{1'}), 129,01 (d, $^2J_{\text{CP}} = 5,8$), 129,05 (d, $^2J_{\text{CP}} = 5,7$) (C_{2'}), 133,78 (d, $^3J_{\text{CP}} = 4,8$), 133,82 (d, $^3J_{\text{CP}} = 4,9$) (C_{3'}), 141,6 (d, $J_{\text{CP}} = 2,8$, C_{4'}); ¹H NMR (CDCl₃) δ 0,92–1,17 (m, 5H, C₂H_{ax.}, C₄H_{ax.}, C₃H_{ax.}), 1,49–1,76 (m, 5H, C₂H_{eq.}, C₄H_{eq.}, C₃H_{eq.}), 2,17 (s, 1H, C₁H), 2,39 (s, 12H CH₃), 3,38 (d, $^1J_{\text{HP}} = 2,5$, 4H, NCH₂P), 7,20 (d, $^3J_{\text{HP}} = 7,1$, 8H, C₃H), 7,72 (dd, $^2J_{\text{HP}} = 11,0$, $J_{\text{HP}} = 8,1$, 8H, C₂H); [M–Cl]⁺_{mért} = 780,2213, C₃₆H₄₃NP₂ClPt számított 780,2186.

5.6.6. [Bisz(di-*p*-tolilfoszfinometil)-benzil-amin]-diklór-platina(II)

Termelés: 52% (0,09 g); halvány sárga por; ³¹P NMR (CDCl₃) δ –9,4 ($^1J_{\text{P-Pt}} = 3406$); ¹³C NMR (CDCl₃) δ 21,4 (CH₃), 55,7 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 53,4$, $^3J_{\text{CP}} = 2,0$, NCH₂P), 67,3 (t, $^3J_{\text{CP}} = 11,9$, CH₂N), 124,6 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 73,5$, $^3J_{\text{CP}} = 6,2$, C_{1'}), 128,0 (C₄), 128,6 (C₂), 129,04 (d, $^2J_{\text{CP}} = 5,8$), 129,08 (d, $^2J_{\text{CP}} = 5,7$) (C_{2'}), 129,6 (C₃), 133,68 (d, $^3J_{\text{CP}} = 5,0$), 133,72 (d, $^3J_{\text{CP}} = 5,0$) (C_{3'}), 135,2 (C₁), 141,6 (C_{4'}); ¹H NMR (CDCl₃) δ 2,27 (s, 12H, CH₃), 3,19–3,29 (m, 4H, NCH₂P), 3,46 (s, 2H, CH₂N), 6,83 (d, 2H, $J_{\text{HH}} = 7,0$, C₂H), 7,04 (d, 8H, $^3J_{\text{HP}} = 7,1$, C₃H), 7,07–7,11 (m, 3H, C₃H, C₄H), 7,44–7,52 (m, 8H, C₂H); [M–Cl]⁺_{mért} = 788,1880, C₃₇H₃₉NP₂ClPt számított 788,1873.

5.6.7. [Bisz(di-*p*-tolilfoszfinometil)-butil-amin]-diklór-palládium(II)

Termelés: 49% (0,05 g); barna por; ³¹P NMR (CDCl₃) δ 7,5; ¹³C NMR (CDCl₃) δ 13,8 (CH₃CH₂), 20,1 (CH₃CH₂), 21,5 (C₄CH₃), 27,5 (CH₃CH₂CH₂), 53,0 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 52,8$, $^3J_{\text{CP}} = 9,9$, NCH₂P), 61,2 (t, $^3J_{\text{CP}} = 7,1$, CH₃(CH₂)₂CH₂N), 125,7 (d, $^1J_{\text{CP}} = 59,7$, C₁), 129,3 (d, $^2J_{\text{CP}} = 12,6$, C₂), 133,8 (d, $^3J_{\text{CP}} = 11,0$, C₃), 141,8 (C₄).

5.6.8. [Bisz(di-*p*-tolilfoszfinometil)-ciklohexil-amin]-diklór-palládium(II)

Termelés: 45% (0,05 g); barna por; ³¹P NMR (CDCl₃) δ 7,1; ¹³C NMR (CDCl₃) δ 21,6 (CH₃), 25,7 (C₃), 28,1 (C₂), 29,0 (C₄), 52,1 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 52,0$, $^3J_{\text{CP}} = 8,8$, NCH₂P), 59,4 (t, $^3J_{\text{CP}} = 9,8$, CH₃(CH₂)₂CH₂N), 124,7 (d, $^1J_{\text{CP}} = 57,1$, C_{1'}), 129,3 (d, $^2J_{\text{CP}} = 11,4$, C_{2'}), 134,0 (d, $^3J_{\text{CP}} = 10,2$, C_{3'}), 141,8 (C_{4'}); ¹H NMR (CDCl₃) δ 0,90–1,26 (m, 5H, C₂H_{ax.}, C₄H_{ax.}, C₃H_{ax.}), 1,52–1,79 (m, 5H, C₂H_{eq.}, C₄H_{eq.}, C₃H_{eq.}), 2,16 (s, 1H, C₁H), 2,38 (s, 12H CH₃), 3,22–3,53 (m, 4H, NCH₂P), 7,13–7,27 (m, 8H, C₃H), 7,56–7,93 (m, 8H, C₂H).

5.6.9. [Bisz(di-*p*-tolilfoszfinometil)-benzil-amin]-diklór-palládium(II)

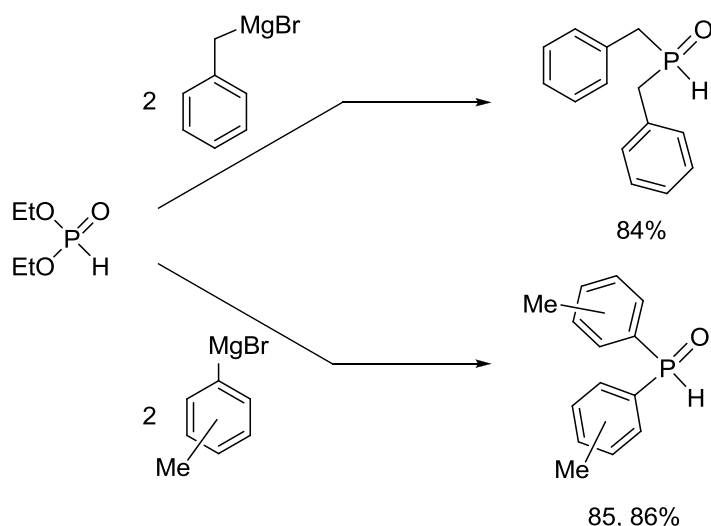
Termelés: 40% (0,04 g); barna por; ^{31}P NMR (CDCl_3) δ 7,8; ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 21,5 (CH_3), 56,0 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 81,6$, $^3J_{\text{CP}} = 2,8$, NCH_2P), 69,6 (t, $^3J_{\text{CP}} = 6$, CH_2N), 125,1 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 60,5$, C_1'), 128,3 (C_2), 128,6 (C_4), 128,9 (C_3), 129,4 (d, $^2J_{\text{CP}} = 6,0$, C_3'), 133,9 (d, $^3J_{\text{CP}} = 5,2$, C_3'), 135,1 (C_1), 141,9 (C_4').

5.7. Hidroformilezési kísérletek általános előírata

A kísérletek során a vizsgált Pt-komplex (0,005 mmol) és ón(II)-klorid (1,9 mg; 0,01 mmol) toluolos oldatát (5 ml) argonatmoszféra alatt egy 100 ml-es rozsdamentes acél autoklávban sztirollal (0,115 ml; 1,0 mmol) reagáltattuk. Az autoklávot 80 bar nyomáson ($\text{CO}/\text{H}_2 = 1:1$) tartva állandó hőmérsékletű olajfürdőbe helyeztük és a teljes reakcióidő alatt mágneseskeverővel kevertettük, miközben a nyomást ellenőriztük. A kapott halványsárga olajat GC-vel analizáltuk az autokláv hűtése és szétszerelése után közvetlenül.

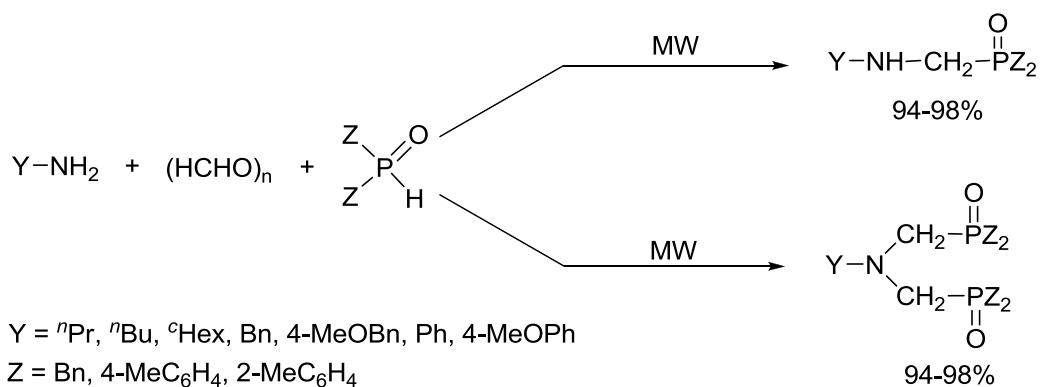
6. Összefoglalás

Kutatómunkám során α -aminofoszfin-oxidok és bisz(aminofoszfin-oxidok) szintézisének és hasznosíthatóságának vizsgálatát kaptam feladatul. A célvegyületek előállítását egyszeres, illetve kétszeres Kabachnik–Fields-reakcióval, katalizátor nélkül, mikrohullámú körülmények között kívántuk megvalósítani. A kiindulási anyagként szolgáló foszfin-oxidokat (**28c-e**) Grignard-reakcióval állítottuk elő.



Különbféle primer aminok, paraformaldehid és dibenzil- (**28c**), valamint di(*p*-tolil)foszfin-oxid (**28d**) Kabachnik–Fields-reakciói során kiváló termeléssel (94-98%) jutottunk a várt α -aminofoszfinoxidokhoz (**9a-g**, **10c-d**, **f**), melyek közül kilenc (**9a-e**, **g**) új vegyület, kettő (**9f** és **10b**) pedig csak részlegesen jellemzett.

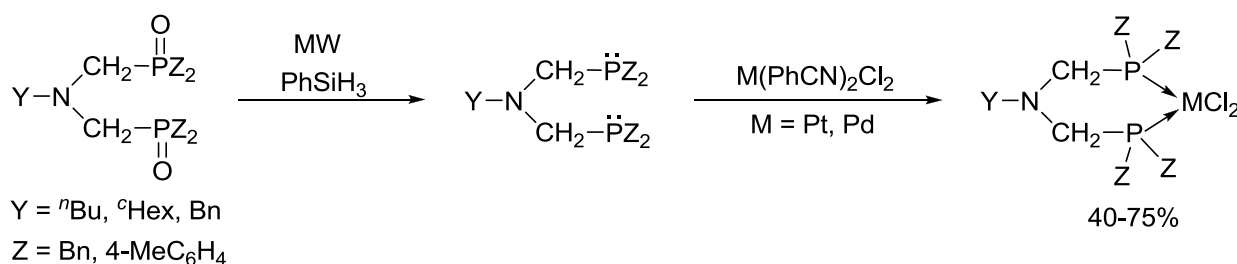
A kondenzációt primer aminokkal, két ekvivalens paraformaldehiddel és két ekvivalens foszfin-oxiddal (**28c-e**) is megvalósítottuk. A bisz-reakciók során tizenegy új, az irodalomban nem ismert bisz(foszfinoilmetil)-amint (**29a-e**, **30b-d**, **33b-d**) szintetizáltunk kiváló termeléssel (94-98%).



A vizsgált reakciókat hatékonyan valósítottuk meg katalizátor nélkül, MW körülmények között. Az előállított vegyületeket minden esetben ³¹P, ¹H és ¹³C NMR, illetve nagyfelbontású

tömegspektroszkópiás vizsgálatokkal azonosítottuk, valamint sok esetben olvadáspontméréssel jellemeztük.

Tanulmányozni kívántuk a bisz-származékok (**29a-e**, **30b-d**, **33b-d**) deoxigénezés utáni P-ligandumként történő felhasználását átmenetifém-komplexek szintézisében. Hatékony MW eljárást dolgoztunk ki az *N,N*-bisz(dibenzil- és di-*p*-tolilfoszfinoilmetil)-aminok kétszeres deoxigénezésére. A korábbiakhoz képest rövidebb idő alatt, oldószer hozzáadása nélkül jutottunk a megfelelő foszfinokhoz, melyeket platina- (**37b-d**, **38b-d**) és palládium-komplexekké alakítottunk (**39b-d**), illetve borán-komplexekként (**40d**, **41d**) stabilizáltunk. Összesen 11 új komplexet szintetizáltunk közepes, illetve jó termeléssel.



Az előállított a bisz(di-benzilfoszfinometil)-butil- (**37b**), és ciklohexil-amin-diklór-platina (**37c**), illetve a bisz(di-*p*-tolilfoszfinometil)-ciklohexil-amin-diklór-platina (**38c**) komplexek térszerkezetét kvantumkémiai számításokkal, illetve röntgenkristallográfiás mérésekkel is igazoltuk.

A gyűrűs platina-komplexek (**37b-d**, **38b-d**) katalitikus aktivitását sztirol hidroformilezési reakciójában teszteltük. A bisz(di-*p*-tolilfoszfinometil)-aminok gyűrűs platina-komplexei (**38b-d**) a [bisz(dibenzilfoszfinometil)-amin]-diklór-platina(II) komplexeknél (**37b-d**) konverzió szempontjából hatékonyabbnak bizonyultak, azonban a szelektivitások tekintetében hasonló eredményeket adtak. Az általunk előállított komplexekkel (**38b-d**, illetve **37b-d**) sztirol hidroformilezési reakciójában magas kemoszelektivitást és a megszokottól eltérő regioszelektivitást értünk el.

Eredményeinkből ez idáig két közlemény született:

1. E. Bálint, E. Fazekas, A. Tripolszky, R. Kangyal, M. Milen, G. Keglevich, Synthesis of α -aminophosphonate derivatives by microwave-assisted Kabachnik–Fields reaction. *Phosphorus, Sulfur, Silicon* **2015**, *190*, 655.
2. E. Bálint, A. Tripolszky, E. Jablonkai, K. Karaghiosoff, M. Czugler, Z. Mucsi, L. Kollár, P. Pongrácz, G. Keglevich, Synthesis and use of α -aminophosphine oxides and *N,N*-bis(phosphinoyl-methyl)amines – A study on the related ring platinum complexes. *J. Organomet. Chem* – elfogadva (minor revízió).

7. Irodalomjegyzék

- [1] M. I. Kabachnik, T. Y. Medved, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **1952**, 83, 689.
- [2] E. K. Fields, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 1528.
- [3] S. Hanessian, Y. L. Bennani, *Synthesis* **1995**, 1272.
- [4] R. Gancarz, J. S. Wieczorek, *Synthesis* **1977**, 625.
- [5] V. P. Kukhar, H. R. Hudson (Eds.), *Aminophosphonic and Aminophosphinic acids: Chemistry and Biological Activity*, Wiley, Chichester, **2000**.
- [6] M. C. Allen, W. Fuhrer, B. Tuck, R. Wade, *J. Med. Chem.* **1989**, 32, 1652.
- [7] P. Kafarski, B. Lejczak, *Curr. Med. Chem. Anticancer Agents* **2001**, 1, 301.
- [8] A. Mucha, P. Kafarski, L. Berlicki, *J. Med. Chem.* **2011**, 54, 5955.
- [9] N. S. Zefirov, E. D. Matveeva, *Arkivoc (i)* **2008**, 1.
- [10] J. Grembecka, A. Mucha, T. Cierpicki P. Kafarski, *J. Med. Chem.* **2003**, 46, 2641.
- [11] J. Bird, R. C. De Mello, G. P. Harper, D. J. Hunter, E. H. Karran, R. E. Markwell, A. J. Miles-Williams, S. S. Rahman, R. W. Ward, *J. Med. Chem.* **1994**, 37, 158.
- [12] W. Liu, C. J. Royers, A. J. Fisher, M. Toney, *Biochemistry* **2002**, 41, 12320.
- [13] M. Sienczyk, J. Oleksyszyn, *Curr. Med. Chem.* **2009**, 16, 1673.
- [14] F. R. Atherton, C. H. Hassal, R. W. Lambert, *J. Med. Chem.* **1987**, 30, 1603.
- [15] S. C. Fields, *Tetrahedron*, **1999**, 55, 12237.
- [16] V. P. Kukhar, V. A. Solodenko, *Rus. Chem. Rev.* **1987**, 56, 859.
- [17] S. Laschat, H. Kunz, *Synthesis* **1992**, 90.
- [18] A. Atmani, J. C. Combret, C. Malhiac, J. Kajima Mulengi, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 6045.
- [19] E. D. Matveeva, T. A. Podrugina, E. V. Tishkovskaya, L. G. Tomilova, N. S. Zefirov, *Synlett* **2003**, 2321.
- [20] S. Lee, J. H. Park, J. Kang, J. K. Lee, *Chem. Commun.* **2001**, 1698.
- [21] P. Sun, Z. Hu, Z. Huang, *Synth. Commun.* **2004**, 34, 4293.
- [22] F. Xu, Y. Luo, M. Deng, Q. Shen, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 4728.
- [23] K. Ravinder, A. R. Vijender, P. Krishnaiah, *Synth. Commun.* **2004** 34, 1677.
- [24] M. Zahouily, A. Elmakssoudi, A. Mezdar, A. Rayadh, S. Sebti, *J. Chem. Res.* **2005**, 324.
- [25] M. I. Kabachnik, E. V. Zobnina, I. P. Beletskaya, *Synlett*, **2005**, 1393.
- [26] G. Keglevich, A. Szekrényi, *Lett. Org. Chem.* **2008**, 5, 616.
- [27] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
- [28] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R.

- Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, J. J. Salvador, S. Dannenberg, A. D. Dapprich, O. Daniels, J. B. Farkas, J. V. Foresman, P. Ortiz, J. Cioslowski, D. J.; Fox, Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [29] N. Z. Kiss, R. Örkényi, Z. Mucsi, G. Keglevich, *Heteroat. Chem.* **2014**, *25*, 265.
- [30] X.-J. Mu, M.-Y. Lei, J.-P. Zou, W. Zhang, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 1125.
- [31] P. Kafarski, M. G. Gorniak, I. Andrasiak, *Curr. Green Chem.* **2015**, *2*, 218.
- [32] M. I. Kabachnik, T. Y. Medved, *Izv. Akad. Nauk. SSSR* **1953**, 816.
- [33] A. Petrov, V. A. Chauzov, T. S. Erokhina, *Zhur. Obsh. Khim.* **1975**, *45*, 737.
- [34] M. Soroka, J. Zygmunt, *Synthesis* **1988**, 370.
- [35] B. I. Kotovich, *Zhur. Obsh. Khim.* **1987**, *57*, 1416.
- [36] R. Gancarz, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 10627.
- [37] V. I. Krutikov, E. V. Sukhanovskaya, I. L. Tsar'kova, *Zhur. Obsh. Khim.* **1992**, *62*, 2708.
- [38] R. A. Cherkasov, V. I. Galkin, *Russ. Chem. Rev.* **1998**, *67*, 857.
- [39] G. Keglevich, E. Bálint, *Molecules* **2012**, *17*, 12821.
- [40] G. Keglevich, A. Fehérvári, I. Csontos, *Heteroatom Chem.* **2011**, *22*, 599.
- [41] G. Keglevich, N. Z. Kiss, D. Menyhárd, A. Fehérvári, I. Csontos, *Heteroatom Chem.* **2012**, *23*, 171.
- [42] A. M. Pudovik, I. V. Konovalova, *Synthesis* **1979**, 81.
- [43] C. Qian, T. Huang, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 4125.
- [44] J. S. Yadav, B. V. S. Reddy, P. Sreedhar, *Green Chem.* **2002**, *4*, 436.
- [45] M. Zahouily, A. Elmakssoudi, A. Mezdar, A. Rayadh, S. Sebti, H. B. Lazrek, *Lett. Org. Chem.* **2005**, *2*, 428.
- [46] M. Zahouily, A. Elmakssoudi, A. Mezdar, A. Rayadh, S. Sebti, *Catal. Commun.* **2007**, *8*, 225.

- [47] B. C. Ranu, A. Hajra, *Green Chem.* **2002**, *4*, 551.
- [48] M. Xia, Y.-D. Lu, *Ultrasonics Sonochem.* **2007**, *14*, 235.
- [49] K. A. Petrov, V. A. Chauzov, T. S. Erokhina, L. P. Chernobrovkina, *Zhur. Obsh. Khim.* **1976**, *46*, 493.
- [50] K. A. Petrov, V. A. Chauzov, T. S. Erokhina, *Khim. Elementoorg. Soedin.* **1976**, 200.
- [51] A. R. Garifzyanov, R. I. Vasil'ev, R. A. Cherkasov, *Russ. J. Gen. Chem.* **2005**, *75*, 217.
- [52] R. J. Giguere, T. L. Bray, S. M. Duncan, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 4945.
- [53] R. Gedye, F. Smith, K. Westway, H. Ali, J. Rousell, *Tetraherdron Lett.* **1986**, *27*, 279.
- [54] *Microwaves in Organic Synthesis*; A. de la Hoz, A. Loupy, Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, **2002**.
- [55] *Microwave Heating as a Tool for Sustainable Chemistry*; N. E. Leadbeater, Ed.; CRC Press, **2010**.
- [56] P. T. Anastas, J. C. Warner, In *Green Chemistry: Theory and Practice*; Oxford University Press: Oxford, **1998**.
- [57] R. A. Sheldon, I. Arends, U. Hanefeld, In *Green Chemistry and Catalysis*; Wiley-VCH: Weinheim, **2007**.
- [58] P. Sallay, G. Keglevich, *Magy. Kém. Lapja* **2006**, *61*, 13.
- [59] B. L. Hayes, In *Microwave Synthesis. Chemistry at the Speed of Light*; CEM Publishing: North Carolina, **2002**.
- [60] *Microwave Methods in Organic Synthesis*, M. Larhed, K. Olofsson, Eds., Springer: Verlag Berlin Heidelberg, **2006**.
- [61] B. Kaboudin, R. Nazari, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 8211.
- [62] Z. Rezaei, H. Firouzabadi, N. Iranpoor, A. Ghaderi, M. R. Jafari, A. A. Jafari, H. R. Zare, *Eur. J. Med. Chem.* **2009**, *44*, 4266.
- [63] S. J. Berners-Price, P. J. Sadler, In *Structure and Bonding*, Springer: Berlin, **1988**, Vol. 70, p 27.
- [64] M. B. Smith, S. H. Dale, S. J. Coles, T. Gelbrich, M. B. Hursthouse, M. E. Light, P. N. Horton, *Cryst. Eng. Commun.* **2007**, *9*, 165.
- [65] A. A. Nazarov, P. J. Dyson, In *Catalysis by metal complexes*; M. Peruzzini, L. Gonsalvi, Eds.; Springer: London, **2011**, Vol. 37, p 445.
- [66] H. Fleisch, In *Bisphosphonates in bone disease: from the laboratory to the patient*; The Parthenon Publishing Group: New York, **1995**.
- [67] H. Fleisch, R. G. G. Russell, M. D. Francis, *Science* **1996**, *165*, 1262.
- [68] H. R. Hudson, R. J. Lee, *Phosphorus, Sulfur, Silicon* **2014**, *189*, 1149.

- [69] A. A. Prishchenko, M. V. Livantsov, O. P. Novikova, L. I. Livantsova, V. S. Petrosyan, *Heteroatom Chem.* **2010**, *21*, 430.
- [70] R. A. Cherkasov, A. R. Garifzyanov, A. S. Talan, R. R. Davletshin, N. V. Kurnosova, *Russ. J. Gen. Chem.* **2009**, *79*, 9, 1835.
- [71] G. Keglevich, A. Szekrényi, Á. Szöllősy, L. Drahos, *Synth. Commun.* **2011**, *41*, 2265.
- [72] E. Bálint, E. Fazekas, G. Pintér, Á. Szöllősy, L. Drahos, T. Holczbauer, M. Czugler, L. Drahos, T. Körtvélyesi, G. Keglevich, *Curr. Org. Chem.* **2012**, *16*, 547.
- [73] E. Bálint, E. Fazekas, P. Pongrácz, L. Kollár, L. Drahos, T. Holczbauer, M. Czugler, G. Keglevich, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *717*, 75-82.
- [74] E. Bálint, E. Fazekas, L. Drahos, G. Keglevich, *Heteroatom Chem.* **2013**, *24*, 510.
- [75] E. Bálint, E. Fazekas, J. Kóti, G. Keglevich, *Heteroatom Chem.* **2014**, *26*, 106.
- [76] W. Reppe, W. J. Schweckendiek, *Liebigs Ann. Chem.* **1948**, *560*, 104.
- [77] J. F. Young, J. A. Osborn, F. H. Jardine, G. J. Wilkinson, *Chem. Soc., Chem. Commun.* **1965**, 131.
- [78] T. P. Dang, H. B. Kagan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 481.
- [79] *Methoden Der Organischen Chemie* (Houben-Weyl), Band E1: Organische Phosphor-Verbindungen I., Georg Thieme Verlag, **1982**, p 164.
- [80] G. Keglevich, *Magy. Kém. Lapja* **1998**, *53*, 385.
- [81] G. Keglevich, T. Kovács, F. Csatlós, *Heteroatom Chem.* **2015**, *26*, 199.
- [82] Y. Gourdel, A. Ghanimi, P. Pellon, M. LeCorre, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 1011.
- [83] B. Carboni, L. Monnier, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 1197.
- [84] A. L. Balch, M. M. Olmstead, S. P. Rowley, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *168*, 255.
- [85] L. Duan, M. Wang, P. Li, N. Wang, F. Wang, L. Sun, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 372.
- [86] J. Zhang, J. Vittal, W. Henderson, J. Wheaton, I. Hall, A. Hor, Y. K. Yan, *J. Org. Chem.* **2002**, *650*, 123.
- [87] A. Del Zotto, C. Greco, W. Baratta, K. Siega, P. Rigo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2909.
- [88] C. Klemp, E. Payet, L. Magna, L. Saussine, X. Le Goff, P. Le Floch, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8259.
- [89] M. T. Reetz, S. R. Waldvogel, R. Goddard, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 5967.
- [90] T. L. Emmick, R. L. Letsinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 3459
- [91] C. A. Busacca, J. C. Lorenz, N. Grinberg, N. Haddad, M. Hrapchak, B. Latli, L. Heewon, P. Sabila, A. Saha, M. Sarvestani, S. Shen, R. Varsolona, X. Wei, C. H. Senanayake, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4277.

- [92] G. Keglevich, E. Jablonkai, L. B. Balázs, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 22808.
- [93] E. Jablonkai, B. L. Balázs, G. Keglevich, *Curr. Org. Chem.* **2015**, *19*, 197.
- [94] B. A. Trofimov, N. K. Gusarova, S. F. Malysheva, S. I. Shaikhudinova, N. A. Belogorlova, T. I. Kazantseva, B. G. Sukhov, G. V. Plotnikova, *Russ. J. Gen. Chem.* **2005**, *75*, 684.
- [95] A. Christiansen, C. Li, M. Garland, D. Selent, R. Ludwig, A. Spannenberg, W. Baumann, R. Franke, A. Börner, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 2733.
- [96] O. Serindag, R. D. W. Kemmitt, J. Fawcett, D. R. Russell, *Transition Met. Chem.* **1999**, *24*, 486.
- [97] A. A. Karasik, R. N. Naumov, A. S. Balueva, Y. S. Spiridonova, O. N. Golodkov, H. V. Novikova, G. P. Belov, S. A. Katsyuba, E. E. Vandyukova, P. Lonneck, E. Hey-Hawkins, O. G. Sinyashin, *Heteroatom Chem.* **2006**, *17*, 499.
- [98] M. Stickel, C. Maichle-Moessmer, L. Wesemann, H. A. Mayer, *Polyhedron* **2012**, *46*, 95.