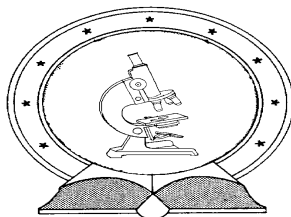


DE TTK



1949

## **Új, vízoldható Pd-szalán komplexek katalitikus alkalmazása**

Egyetemi doktori (PhD) értekezés

**Voronova Krisztina**

**Témavezető: Prof. Dr. Joó Ferenc**

DEBRECENI EGYETEM  
Természettudományi Doktori Tanács  
Kémia Doktori Iskola  
Debrecen, 2014



Ezen értekezést a Debreceni Egyetem Természettudományi Doktori Tanács Kémia Doktori Iskola Reakciókinetika és katalízis programja keretében készítettem a Debreceni Egyetem természettudományi doktori (PhD) fokozatának elnyerése céljából.

Debrecen,.....

.....

a jelölt aláírása

Tanúsítom, hogy Voronova Krisztina doktorjelölt 2009–2013. között a fent megnevezett Doktori Iskola Reakciókinetika és katalízis programjának keretében irányításommal végezte munkáját. Az értekezésben foglalt eredményekhez a jelölt önálló alkotó tevékenységével meghatározóan hozzájárult. Az értekezés elfogadását javaslom.

Debrecen,.....

.....

a témavezető aláírása



# Új, vízoldható Pd-szalán komplexek katalitikus alkalmazása

Értekezés a doktori (Ph.D.) fokozat megszerzése érdekében  
a kémia tudományágban

Írta: Voronova Krisztina okleveles vegyész, kémia tanár, vállalati közgazdász

Készült a Debreceni Egyetem Kémia Doktori Iskolája  
(Reakciókinetika és katalízis programja) keretében

Témavezető: Prof. Dr. Joó Ferenc

A doktori szigorlati bizottság:

elnök:	Dr. ....	.....
tagok:	Dr. ....	.....
	Dr. ....	.....

A doktori szigorlat időpontja:

Az értekezés bírálói:

Dr. ....  
Dr. ....

A bírálóbizottság:

elnök:	Dr. ....
tagok:	Dr. ....
	Dr. ....
	Dr. ....
	Dr. ....

Az értekezés védésének időpontja: .....

## **Köszönetnyilvánítás**

*Őszinte tisztelettel és szeretettel mondok köszönetet témavezetőmnek, Prof. Dr. Joó Ferenc egyetemi tanárnak, hogy doktori értekezésem elkészülhetett. Köszönöm a folyamatos támogatást, és hogy bármikor kereshettem kérdéseimmel. Javaslati mindig a helyes irányba tereltek.*

*Tisztelettel köszönöm Dr. Kathó Ágnes tudományos főmunkatársnak a hasznos tanácsait, észrevételeit.*

*Köszönettel tartozom Dr. Bényei Attila docensnek és Dr. Udvardy Antal tudományos munkatársnak a kristályosításban nyújtott segítségükért és a kristályszerkezetek meghatározásáért.*

*Külön köszönettel tartozom Dr. Horváth Henriettának (Hetti), hogy a Tanszékre érkezésemet követő hónapokban minden felmerülő kérdésemre választ adott, és amiért segítségével elsajátítottam a Schlenk-technikát. Hálás vagyok Dr. Papp Gábornak, amiért a szulfonálás fortélyaira megtanított.*

*Irodatársaimnak köszönöm a mindig kellemes légkör megteremtését: Dr. Ősz Katalin, Dr. Csajbók Éva, Dr. Susmit Basu, Erdei Anikó, Csépe Klára, Józsa Éva, Marozsán Natália, Gombos Réka, Luczai Brigitta.*

*Köszönet illeti Dr. Purgel Mihályt a kvantumkémiai számítások elvégzésért, Dr. Nagy Lajost az ESI-MS és Dr. Kiss Attilát az elemanalízis mérésekért.*

*Bunda Szilvia és Homolya Levente szakdolgozóimnak köszönöm, hogy mindig jó hangulatban dolgozhattam, mikor jelen voltak.*

*Köszönöm Prof. Dr. Gáspár Vilmos, Prof. Dr. Bazsa György, Román Istvánné (Zsóka), Dr. Czégény Csilla, Szikszai Dorina, Dr. Horváth Henrietta (Heni), Szatmári Imre és a Fizikai Kémia Tanszék valamennyi dolgozójának a segítségét.*

*Nem tudom eléggé megköszönni édesanyámnak, Voronova Barbarának és páromnak, Torma Krisztiánnak a folyamatos segítséget, az odaadó munkát, mellyel hozzásegítettek ezen dolgozat elkészüléséhez.*

*Köszönöm barátnőimnek, Kónya-Ábrahám Anitának, Komonyi Erikának és Bangó Bernadettnek, hogy mindig meghallgattak és támogattak.*

*A kutatás az OTKA 101372, TÁMOP-4.2.1/B-09/1/KONV-2010-0007, TÁMOP-4.2.2/B-10/1/KONV-2010-0024, és a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0043 (ENVIKUT) számú projekt keretében, az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.*



## Tartalomjegyzék

<b>1. Bevezetés és célkitűzés</b> .....	<b>1</b>
<b>2. Irodalmi előzmények</b> .....	<b>3</b>
2.1. Szalén és szalán ligandumok, azok fémkomplexei.....	3
2.1.1. Szalén típusú ligandumok és fémkomplexeik előállítása, jellemzése.....	3
2.1.2. Szalén és szalán komplexek katalitikus aktivitása.....	5
2.2. Allil-alkoholok hidrogénezése és redoxi izomerizációja.....	8
2.2.1. Feltételezett mechanizmusok.....	9
2.2.2. Allil-alkoholok hidrogénezése és redoxi izomerizációja Pd-katalizátorokkal.....	11
2.3. Sonogashira kapcsolási reakció.....	12
2.3.1. A kapcsolat feltételezett mechanizmusai.....	14
2.3.2. Vizes közegű, homogén Sonogashira-kapcsolás.....	17
2.4. „Zöld” szintézismódszerek.....	22
<b>3. Eredmények és értékelésük</b> .....	<b>24</b>
3.1. Vízoldható szalán ligandumok előállítása, jellemzése.....	24
3.2. Pd-szalán katalizátorok előállítása.....	29
3.3. Vízoldható Pd-szalán komplexek alkalmazása allil-alkoholok hidrogénezési és redoxi izomerizációs reakcióiban.....	30
3.4. Vizes közegű rézmentes Sonogashira kapcsolási reakciók Pd-tetrahidroszalén katalizátorokkal.....	43
3.5. Sonogashira-kapcsolás „zöld” megközelítéssel.....	59
<b>4. Anyag és módszer</b> .....	<b>66</b>
4.1. Felhasznált anyagok, vegyszerek.....	66
4.2. Előállított vegyületek.....	66
4.2.1. Szalének előállítása.....	66

4.2.2. Szalánok előállítása .....	68
4.2.3. Szulfonált terahidroszalén (szalán) ligandumok előállítása .....	70
4.2.4. Vízoldható Pd(II)-szalán katalizátorok előállítása .....	73
4.3. Kísérleti módszerek.....	75
<b>5. Összefoglaló .....</b>	<b>80</b>
<b>6. Summary.....</b>	<b>85</b>
<b>7. Irodalomjegyzék.....</b>	<b>90</b>
<b>8. Publikációs lista.....</b>	<b>110</b>
<b>9. Függelék.....</b>	<b>114</b>

## A dolgozatban szereplő rövidítések magyarázata

Aliquat 336	trioktil-metil-ammónium-klorid
BuHSS	1,4-diaminobután hidat tartalmazó hidrogénezett szulfonált szalén ligandum
CDCl <sub>3</sub>	deuterokloroform
CyHSS	1,2-diaminociklohexán hidat tartalmazó hidrogénezett szulfonált szalén ligandum
DFT	sűrűség funkcionál elmélet
DMF	dimetilformamid
DMSO	dimetilszulfoxid
<i>d</i> <sup>6</sup> -DMSO	hexadeutero-dimetilszulfoxid
dPhHSS	1,2-difenil-1,2-diaminoetán hidat tartalmazó hidrogénezett szulfonált szalén, <i>N,N'</i> -bisz(2-hidroxi-benzil-5-nátrium-szulfonát)-1,2-difenil-etándiamin
DPPPS	szulfonált 1,3-bisz(difenilfoszfino)propán
D <sub>2</sub> O	deuterált víz, nehézvíz
ESI-MS	elektron spray ionizáció tömegspektrometria
FID	lángionizációs detektor
HIV	emberi immunhiány-előidéző vírus
HSS	hidrogénezett szulfonált szalén ligandum
NMR	magmágneses rezonancia spektroszkópia
ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot
[Pd(BuHSS)]	1,4-diaminobután hidat tartalmazó hidrogénezett szulfonált szalén palládium komplexe
[Pd(PhHSS)]	<i>o</i> -feniléndiamin hidat tartalmazó hidrogénezett szulfonált szalén palládium komplexe

[PdCl <sub>2</sub> (MeCN) <sub>2</sub> ]	palládium-dikloro-bisz(acetonitril)
[PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	palládium-dikloro-bisz(trifenilfoszfin)
[Pd(CyHSS)]	1,2-diaminociklohexán hidat tartalmazó hidrogénezett szulfonált szalén palládium komplexe
[Pd(dPhHSS)]	1,2-difenil-1,2-diaminoetán hidat tartalmazó hidrogénezett szulfonált szalén palládium komplexe
[Pd(HSS)]	hidrogénezett szulfonált szalén palládium komplexe
[Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]	palládium-tetrakis(trifenilfoszfin)
[Pd( <i>m</i> -TPPMS) <sub>3</sub> ]	palládium-trisz(3-difenilfoszfino-benzolszulfonát)
PhHSS	<i>o</i> -feniléndiamin hidat tartalmazó hidrogénezett szulfonált szalén ligandum
[RuCl <sub>2</sub> (PTA) <sub>4</sub> ]	ruténium-dikloro-tetrakis(1,3,5-triaza-7-foszfadamantán)
SDS	nátrium dodecil szulfát (vagy nátrium lauril szulfát)
TBAB	tetra- <i>n</i> -butilammónium bromid
TEA	trietyl-amin
THF	tetrahidrofurán
TOF	óránkénti katalitikus ciklusszám, turn over frequency, (átalakult szubsztrátum) / (katalizátor · reakcióidő); mol/(mol · óra)
<i>m</i> -TPPMS	3-difenilfoszfino-benzolszulfonát ( <i>meta</i> helyzetben monoszulfonált trifenilfoszfin)
<i>m</i> -TPPTC	trifenilfoszfin-3,3',3''-trikarboxilát
<i>m</i> -TPPTS	trifenilfoszfin-3,3',3''-trisulfonát

## 1. Bevezetés és célkitűzés

Napjaink környezettudatos gondolkodásmódja megjelenik a kémiai alap kutatásokban és vegyiparban egyaránt. A „zöld kémia” alapelvei közé tartozik a nem toxikus oldószerek, olcsó alapanyagok és katalizátorok, enyhe reakciókörülmények alkalmazása, valamint atomhatékony reakciók kidolgozása. Ezen megközelítéssel zöldebb és fenntarthatóbb folyamatok érhetőek el, melyek nagyban csökkenthetik a környezeti terhelést.

A reakciók során alkalmazott oldószereknek kulcsszerepe van mind a költségek, mind pedig a biztonság és az egészségügy szempontjából. A szerves oldószerek toxikusságuk miatt a környezeti szennyezés fő okozói. Ezért egyre gyakrabban alkalmaznak olyan anyagokat, mint a szuperkritikus és ionos folyadékok, biooldószerek, vagy oldószer nélküli rendszereket dolgoznak ki. Azonban ezen vegyületek tárolása és költsége körülményesebbé teheti alkalmazásukat. Az oldószermentes reakciók pedig gyakran csak kis mennyiségekkel működnek jól, ipari körülmények között nem használhatóak.

A víz, mint oldószer alkalmazása az egyik legkiválóbb módja a reakciók zöldebb kivitelezésének. Ennek oka, hogy jóval olcsóbb az általánosan használt oldószereknél, illetve sokkal biztonságosabb, mivel nem toxikus, illékony vagy gyúlékony. A vízdoldható katalizátor pedig – sok esetben – egyszerűen elválasztható a reakcióelegyből, így könnyen felhasználható további reakciók során is.

A vizes közegben végrehajtott fémorganikus katalízisben a foszfin és újabban a karbén típusú ligandumok használata dominál. Ezek mellett a többfogú N- és O-donor ligandumok fémkomplexei is nagy aktivitással bírhatnak. Ilyen típusú vegyületek például a szalének (az etilén-diamin szalicilaldehiddel képzett kettős Schiff-bázisai). Alkalmazásuk vizes

közegben azonban korlátozott, mivel a C=N kötés oldatban hidrolizál. A szalén ligandum redukciója amin-típusú vegyületet (tetrahidroszalént, vagy más néven szalánt) eredményez, melynek stabilitása vizes oldatban nagyobb.

A Pd-katalizátorok felhasználhatósága kiemelkedően sokoldalú. Ezt mutatja az a tény is, hogy több Pd-katalizálta reakciót ipari körülmények között is megvalósítanak. Nincs még egy olyan átmenetifém, mellyel ennyire sokoldalúan lehetne keresztkapcsolási reakciókat kivitelezni. Mindemellett a Pd drága nemesfém, de ára eltörpül például a Rh, Pt, Ir, vagy az Os mellett.

Doktori munkám során célul tűztem ki új, vízdoldható szalán típusú ligandumok és Pd-komplexeik előállítását, a Pd-vegyületek katalitikus aktivitásának vizsgálatát allil-alkoholok hidrogénezési és redoxi izomerizációs reakcióiban és Sonogashira-kapcsolásban.

Az allil-alkoholok redoxi izomerizációja atomhatékony reakció ketonok és aldehidek előállítására, amely hidrogén atmoszférában is végrehajtható. Így a katalizátorok szelektivitása és aktivitása egyaránt vizsgálható hidrogénezési reakcióban is.

A Sonogashira-reakció a szintetikus szempontból rendkívül jelentős keresztkapcsolások közé tartozik, mely a  $C(sp^2)-C(sp)$  kötések kialakítására szolgáló egyik legkiválóbb módszer.

A vizes közegben végrehajtott katalitikus reakciók során a termékek kinyerése céljából a legtöbb esetben szerves oldószerrel történő extrakciót alkalmaznak. Ez egyszerű és gyors módszer arra, hogy felderítsék a vízdoldható fémkomplexe katalitikus aktivitását. Azonban a környezeti terhelés csökkentése céljából kiemelkedően fontos olyan eljárások kidolgozása, melyek lehetővé teszik a termékek szerves oldószer alkalmazása nélküli izolálását. Ennek érdekében én is egy ilyen eljárás kidolgozását tűztem ki célul. Legjobb tudásom szerint, ilyen eljárást Sonogashira kapcsolási reakcióban még nem dolgoztak ki.

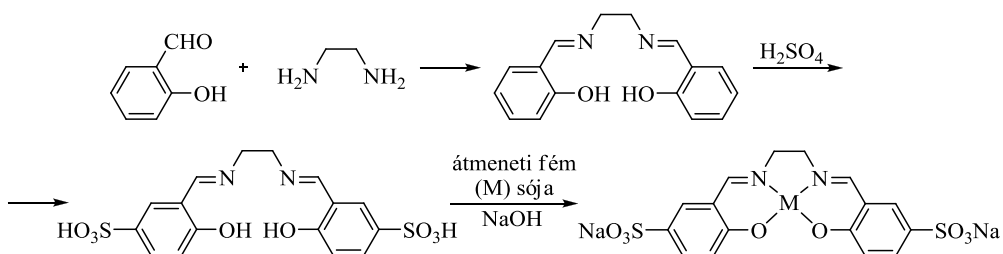
## 2. Irodalmi előzmények

### 2.1. Szalén és szalán ligandumok, azok fémkomplexei

#### 2.1.1. A szalén típusú ligandumok és fémkomplexeik előállítása, jellemzése

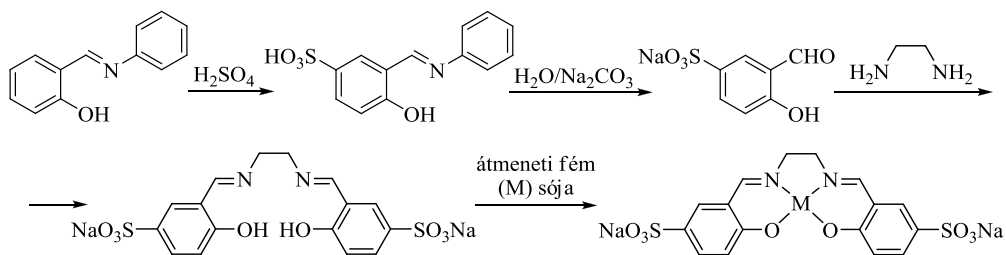
Az első szalén típusú fémkomplexeket Pfeiffer és munkatársai állították elő 1933-ban [1]. Eglyombikos reakcióban reagáltatták az etiléndiamint szalicilaldehiddel és a kívánt fémek sóival. A kapott termékek általában élénk színes anyagok voltak, melyek színe az alkalmazott fémtől függött. Később általános eljárássá vált a ligandum kinyerése is.

Az első vízoldható szulfonált szalén ligandumot és fémkomplexeit 1955-ben [2] és 1956-ban [3] állították elő két különböző módszerrel. Mukherjee [2] az előállítást oly módon végezte, hogy először az etiléndiamin és szalicilaldehid reakciójával preparálta a szalén ligandumot, melyet tömény kénsavban szulfonált, majd etanolban reagáltatott a kívánt fém sójával. Végül NaOH-ot adott az elegyhez, mellyel a szulfoszalén komplexek dinátrium sóját kapta termékként (1. ábra). Ezen módszer alkalmazása nem előnyös, mivel a szalén ligandum imin-kötései savas közegben hidrolizálnak, így a termék csak igen alacsony kitermeléssel és megkérdőjelezhető minőségben nyerhető ki.



1. ábra: A szulfoszalén ligandum és fémkomplexeinek első előállítása

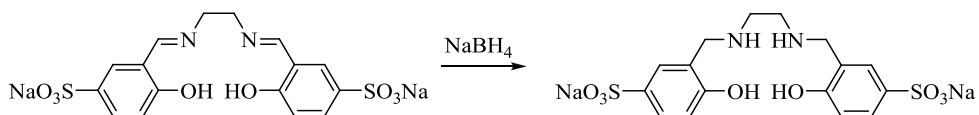
Langenbeck és Oehler [3] ugyancsak a szulfoszalén ligandum fémkomplexeinek előállítását írták le, azonban kiindulóanyagként szalicilidén-anilint alkalmaztak, melyet első lépésben tömény kénsavban szulfonáltak, majd a terméket forrásban lévő vízben oldották és  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -ot adagoltak az elegyhez. Miután a reakció során felszabaduló  $\text{CO}_2$  eltávozott, inert gázzal történő átbuborékolatással a keletkező anilint is eltávolították. Az így kapott szalicilaldehid-5-szulfonsav nátrium sóját reagáltatták etiléndiaminnal, és megkapták a szulfonált szalén ligandumot (2. ábra). E módszer alkalmazása terjedt el az irodalomban.



**2. ábra:** A szulfoszalén ligandum és fémkomplexeinek általános előállítása

A vízoldható szalén ligandumok és fémkomplexeik nagy hátránya, hogy a  $\text{C}=\text{N}$  kötés oldatban hidrolizál [4a,b]. Correia és munkatársai [4a] szulfoszalén és -szalán ligandumokat, továbbá azok vanádium komplexeit írták le. NMR és pH-potenciometriás titrálással igazolták, hogy a szulfoszalén a teljes pH-tartományban hidrolizál, és a jelenség nemcsak vizes közegben, hanem víz/DMSO = 20/80 elegyben is megfigyelhető.

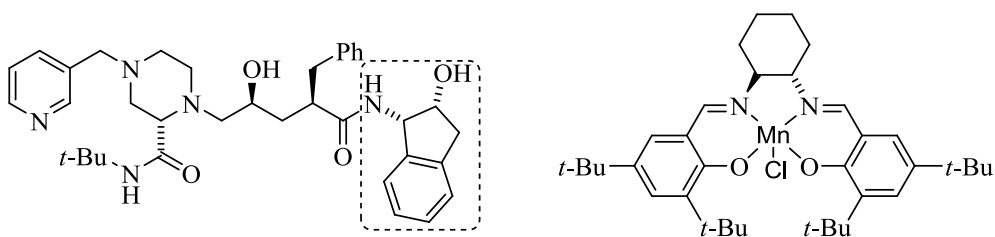
A ligandum  $\text{NaBH}_4$ -el történő redukciójával amin-típusú vegyület állítható elő, mely vizes közegben stabilis. Ezen ligandum a tetrahidroszalén, más néven szalán (3. ábra).



**3. ábra:** Szalán ligandum előállítása

### 2.1.2. Szalén és szalán komplexek katalitikus aktivitása

A szalén típusú Schiff-bázis ligandumok kiemelkedő katalitikus aktivitást mutatnak mind homogén, mind heterogén reakciókban. Az irántuk való érdeklődés az 1990-es években nőtt meg Jacobsen és Katsuki felfedezésével **[5a,b]**. Munkájuk során alkének enantioszelektív epoxidációját hajtották végre királis szalén katalizátorokkal. Ez a reakció annyira jelentős, hogy ma már a modern gyógyszergyártásban is alkalmazzák. Az Indinavir (HIV proteáz inhibitor, melyet a Merck Crixivan<sup>®</sup> néven hoz forgalomba) fő építőelemének, az (1*S*,2*R*)-1-amino-2-indanolnak az előállítását aszimmetrikus epoxidációs reakcióval végzik el Jacobsen-katalizátor **[6]** és NaOCl alkalmazásával **[7]** (4. ábra).

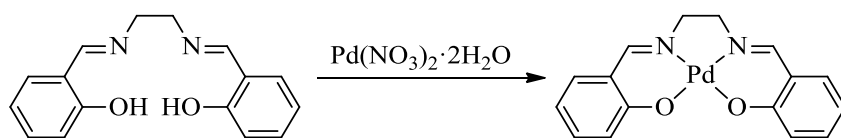


**4. ábra:** A HIV proteáz inhibitor Crixivan<sup>®</sup> [az (1*S*,2*R*)-1-amino-2-indanol részlet kiemelve] és a Jacobsen-katalizátor

A mai napig több ezer szalén ligandumot tartalmazó fémkomplexet szintetizáltak és jellemeztek [8a-h]. Katalitikusan aktívnak bizonyultak olyan reakciókban, mint az epoxidok gyűrűfelynitása [9a-c], ciklopropán [10a-c] és aziridin vázú [11a,b] vegyületek előállítás. Fém tartalmú protein modellként is használhatóak [12], mivel ezek a komplexek hatékony oxigénhordozók. Továbbá lumineszcens tulajdonságaikat is ki lehet használni analitikai és képalkotó célokra [13a,b].

A Schiff-bázis ligandumot tartalmazó Pd-komplexeket széles körben alkalmazzák olyan katalitikus folyamatokban, mint például a hidrogénezés [14a-e], az oxidáció [15a-c], vagy a különböző kapcsolási reakciók [16a-f].

Az első Pd-szalén komplexet 1974-ben állították elő  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  és a szalén ligandum metanolos közegben történő reagáltatásával [14a] (5. ábra). A reakció után a terméket metanollal mosták, így analitikai tisztaságú vegyületet nyertek ki. Megállapították, hogy a komplex a legtöbb szerves oldószerben nem, azonban DMF-ban vagy piridinben oldható. A Pd-komplex katalitikus aktivitását 1-hexén hidrogénezési reakciójában vizsgálták DMF oldószerben.



**5. ábra:** Az első Pd-szalén katalizátor előállítása

Ugyanezt a típusú Pd-szalén katalizátort alkalmazták Suzuki és Heck kapcsolási reakciókban is [16a]. A kapcsolásokat magas hőmérsékleten, 100 °C felett végezték, mivel a katalizátor inaktívnak bizonyult 80 °C alatt. A Suzuki-kapcsolásban oldószerként víz/DMF = 1/1 elegyet, bázisként pedig  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -ot alkalmaztak. A Heck-reakciókat DMF-ban végezték trietil-amin

bázis jelenlétében. Mindkét kapcsolásban 0,5 mol% Pd-szalént alkalmaztak, mellyel viszonylag rövid reakcióidő alatt jó kitermeléssel kapták meg a kívánt termékeket.

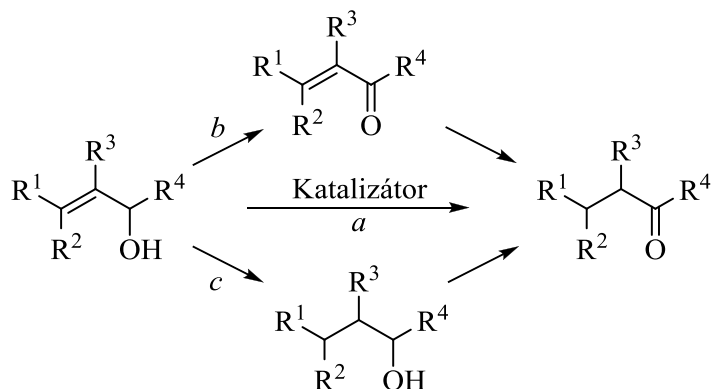
Bakherad és munkatársai vízdoldható katalizátort, a palládium(II) *N,N'*-bisz{[5-(trifenilfoszfónium)metil]szalicilidén}-1,2-etándiamin-kloridot használtak aril-jodidok és terminális acetilének Sonogashira kapcsolási reakciójában **[16b]**.

A szalán típusú ligandumot tartalmazó fémkomplexek katalitikus aktivitása kevésbé tanulmányozott, összevetve a szalénnel. Azonban a két  $sp^3$ -hibridállapotú nitrogén atomnak köszönhetően kevésbé merev szerkezetűek és ellenállóbbak a hidrolízissel szemben. Ezen tulajdonságaik miatt egyre gyakrabban alkalmazzák a szalán komplexeket katalizátorként olyan folyamatokban, mint a polimerizáció **[17a-f]** és az oxidáció **[18a-f]**. Találhatunk példát az irodalomban aril-aldehidek aszimmetrikus pinacol kapcsolására Mo(IV)-szalán komplexekkel **[19a,b]**, vagy Cu(I)-szalán katalizálta aszimmetrikus Henry-reakcióra is **[20a-c]**. A Ru- és Ti-szalán komplexeket pedig nemcsak katalitikus reakciókban alkalmazták, de antitumor hatásukat is tanulmányozták **[21a-c]**.

Bao és munkatársai Pd-szalén és -szalán típusú katalizátorok aktivitását vizsgálták sztírol polimerizációjában **[17b]**. Eredményeik alapján a szalán ligandumot tartalmazó komplex nemcsak nagyobb katalitikus aktivitást mutatott, de a reakció sztereoselektivitása is nagyban nőtt. Ez annak tulajdonítható, hogy a két  $sp^3$ -hibridállapotú nitrogén atom megnöveli a központi Pd<sup>2+</sup>-ion Lewis-savasságát, azonban a molekula koordinációs geometriája, az oxidációs állapotok és a ligandum–fémion kötéstávolságok nem változnak számottevően.

## 2.2. Allil-alkoholok hidrogénezése és redoxi izomerizációja

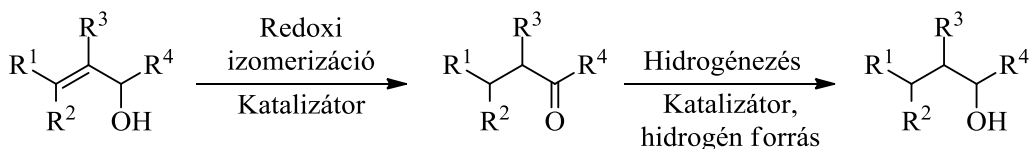
Napjaink tisztább és zöldebb kémiájában egyre inkább előtérbe kerül az olyan folyamatok kidolgozása, melyek helyettesíthetik a többlépéses reakciókat. Az allil-alkoholok redoxi izomerizációja is egy ilyen, 100 % atomhasznosítású folyamat. Ezeket a vegyületeket hagyományosan két úton, két-két egymást követő, külön reakcióval (6. ábra, *b* és *c* folyamat) lehet ketonokká vagy aldehidekké alakítani. Azonban ez a reakció egy megfelelő katalizátor alkalmazásával közvetlenül is lejátszódhat (6. ábra, *a* folyamat) [22a,b]. Így csökkenthető a reakcióidő, a környezeti terhelés és az energiefelhasználás.



**6. ábra:** Allil-alkoholok redoxi izomerizációjának lehetséges módjai

Az allil-alkoholok redoxi izomerizációjának általános katalizátorai a Ru-, Rh-, Ir-, és Fe-komplexek [22,23a-h], míg Pd-tartalmú vegyületeket ritkán alkalmaznak. Ezen anyagok hidrogénezésének részlépése lehet a redoxi izomerizáció (7. ábra), amikor az első lépésben a kiinduló alkohol izomerizációja valósul meg, majd pedig a telített alkohol a keton vagy

aldehid C=O kötésének hidrogénezésével alakul ki. Az irodalomban fellelhető katalizátorok nagy része az izomerizációs lépést katalizálja [24a-d].

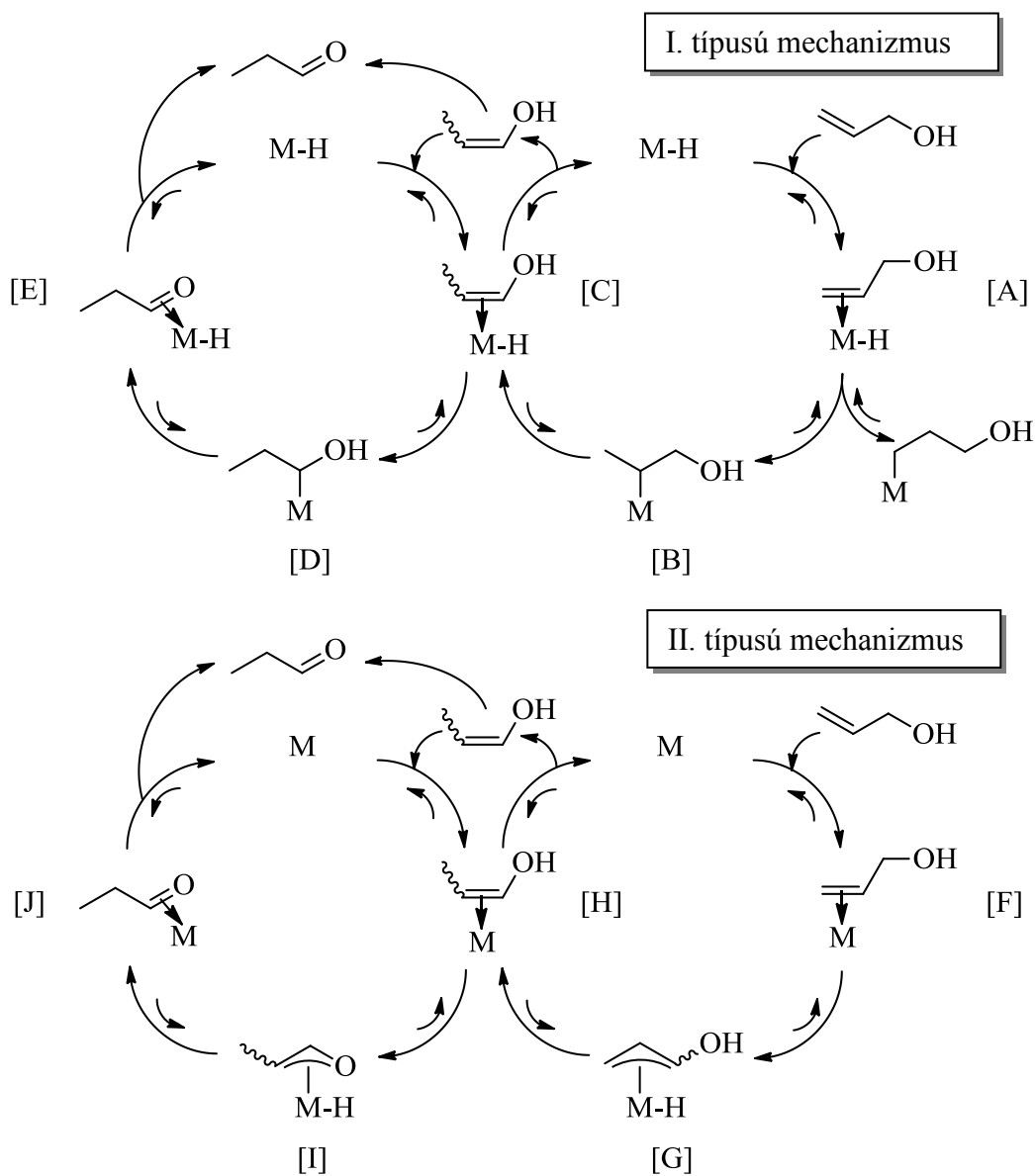


7. ábra: Allil-alkoholok redoxi izomerizációja és hidrogénezése

### 2.2.1. Feltételezett mechanizmusok

Az allil-alkoholok redoxi izomerizációjának két főbb mechanizmusát tételezik fel (8. ábra) [22a,b].

Az I. típusú mechanizmus (8. ábra, felső katalitikus ciklus) esetében a katalizátor egy fém-hidrid (M-H), melyet előzetesen előállítottunk, vagy *in situ* alakul ki a reakcióelegyben. A katalitikus ciklus első lépésében az allil-alkohol C=C kötése koordinálódik a fém-hidridhez  $\pi$ -komplexet [A] alakítva ezzel ki. Ezután beékelődéssel egy  $\sigma$ -komplex [B] jön létre, majd az  $\alpha$ -hidrogén kilépésével  $\eta^2$ -típusú enol-fém-hidrid komplex [C] képződik. Végül egy disszociatív mechanizmusú eliminációs lépés után visszakapjuk a katalizátort (M-H), a képződött enol tautomer átalakulásával pedig a megfelelő karbonil vegyületet nyerjük. Az utolsó lépés esetében egy alternatív útvonal is lehetséges. A fém-hidrid az enol kettős kötéséhez addicionálódhat, mellyel egy  $\sigma$ -komplex [D] jön létre. Ekkor az OH-csoport hidrogénjének migrációjával egy  $\eta^2$ -típusú komplex [E] képződik. Végül egy dekoordinációs lépéssel kapjuk meg a fém-hidridet és a terméket.



**8. ábra:** Allil-alkoholok redoxi izomerizációjának főbb feltételezett mechanizmusai

A II. típusú mechanizmus (8. ábra, alsó katalitikus ciklus) is egy  $\pi$ -komplex [F] képződésével indul, majd a karbonil szénatomhoz kapcsolódó hidrogén vándorlásával  $\pi$ -allil-fém-hidrid [G] alakul ki. A hidrogén a szubsztrátum másik oldalára addicionálódik és egy  $\eta^2$ -típusú komplex [H]

képződik. Mint az előző mechanizmusban is, egy eliminációs lépéssel visszakapjuk a katalizátort és az enolt, mely tautomer átalakulásával a megfelelő karbonil vegyületet nyerjük. Az utolsó lépés másik lehetséges lefolyása, amikor az OH-csoport hidrogénje először a fémre vándorol [I], majd ennek következő migrációval  $\eta^2$ -típusú komplexet [J] kapunk, melyből képződik a termék és a kiinduló katalizátor (M).

Ismert, hogy az allil-aminok izomerizációjában kulcsfontosságú szerepe van a nitrogén atomnak [25]. Ehhez hasonlóan az allil-alkoholok izomerizációja is lejátszódhat más mechanizmussal, azonban jelenleg nem áll rendelkezésre elegendő információ, mely tisztázná az oxigén atom pontos szerepét a katalitikus ciklusban [26a,b].

### 2.2.2. Allil-alkoholok hidrogénezése és redoxi izomerizációja Pd-katalizátorral

Már az 1926-os évben Delaby megfigyelte, hogy fém palládium porra forró pent-4-én-3-olt öntve pentán-3-on képződik [27].

A reakció további vizsgálatát Kraus végezte el 1979-ben, mely során nyilvánvalóvá vált, hogy a palládiumot hidrogénnel kell aktiválni a reakció előtt [28]. Folyamatos áramlású reaktorban, Pd/C és Pd-polimer katalizátorokkal, 180 °C hőmérsékleten, gázfázisban vizsgálták az allil-alkohol propanallá történő átalakítását. 31 gramm kiindulóanyagot felhasználva 81 %-os izolált kitermelést tudtak elérni ebben a rendszerben. Azonban folyadékfázisban inaktívnak bizonyultak az alkalmazott Pd-katalizátorok.

Az oldható Pd-komplexek nem tipikus katalizátorai az allil-alkoholok hidrogénezésének és redoxi izomerizációjának, ám mégis találhatunk néhány

példát az irodalomban. Blum és munkatársai vizsgálták a PdSO<sub>4</sub> és az Aliquat 336 hatását erre a reakcióra vízben. Az általuk elért maximális óránkénti katalitikus ciklusszám (TOF) 4,8 h<sup>-1</sup> volt okt-1-én-3-ol 80 °C hőmérsékleten történő izomerizációjában [29].

A PdSO<sub>4</sub> és a szulfonált 1,3-bisz(difenilfoszfino)propán (DPPPS) reakciójával képződő komplex aktivitását is vizsgálták allil-alkoholok redoxi izomerizációjában. Hex-1-én-3-olt alkalmazva szubsztrátumként 50 °C hőmérsékleten víz-heptán elegyében az elért legnagyobb óránkénti katalitikus ciklusszám értéke 228 h<sup>-1</sup>-nek adódott [30].

Pd-katalizált allil-alkohol hidrogénezés során mellékreakcióként izomerizációt figyeltek meg Zharmagambetova és munkatársai [31]. Katalizátorként különböző polimereken rögzített PdCl<sub>2</sub>-ot alkalmaztak. A katalitikus rendszer változtatásával sikerült a karbonil-vegyületek kialakulását elősegíteni olyannyira, hogy a szelektivitás elérte a 74 %-ot.

Crooks és munkatársai allil-alkoholok hidrogénezését végezték el 1,3–1,9 nm méretű dendrimerbe zárt Pd-nanorészecskék alkalmazásával [32]. Megállapították, hogy a reakció sebessége a nanorészecskék méretének növelésével nő. A jelenséget azzal magyarázták, hogy < 1,5 nm méretű nanorészecskék alkalmazása során elektronos hatás léphet fel, e felett pedig a geometriai tulajdonságok okozhatják a reakciósebesség növekedését.

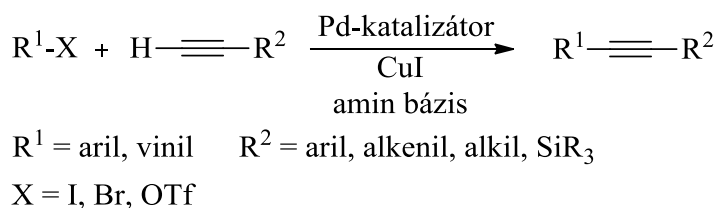
### 2.3. Sonogashira kapcsolási reakció

A keresztkapcsolási reakciók, melyeket a 70-es években kezdtek kidolgozni, nagy érdeklődést váltottak ki mind az akadémiai, mind pedig az ipari kutatások körében. Ezek révén olyan bonyolult szerkezetű szerves molekulák állíthatóak elő, melyeket korábban csak körülményesen, vagy

egyáltalán nem tudtak szintetizálni. A kutatómunka elismeréseként Richard F. Heck, Ei-ichi Negishi és Akira Suzuki megosztva kaptak 2010-ben kémiai Nobel-díjat a szerves vegyületek előállításában használt palládium-katalizált keresztkapcsolások felfedezéséért.

Az alkinek keresztkapcsolási reakcióiban tett legkiemelkedőbb felfedezés a Pd-katalizátorok alkalmazása volt. A fejlesztés fontosságát három független csoport mutatta be 1975-ben. Cassar és Heck aril- és vinil-halogenidek kapcsolását hajtotta végre terminális acetilénekkal Pd-katalizátor és bázis jelenlétében [33a,b]. Később, de még ebben az évben, Sonogashira és Hagira írta le, hogy ez a kapcsolat enyhébb körülmények között is végrehajtható CuI kokatalizátor és amin bázis jelenlétében, mely egyben oldószerként is használható [34] (9. ábra).

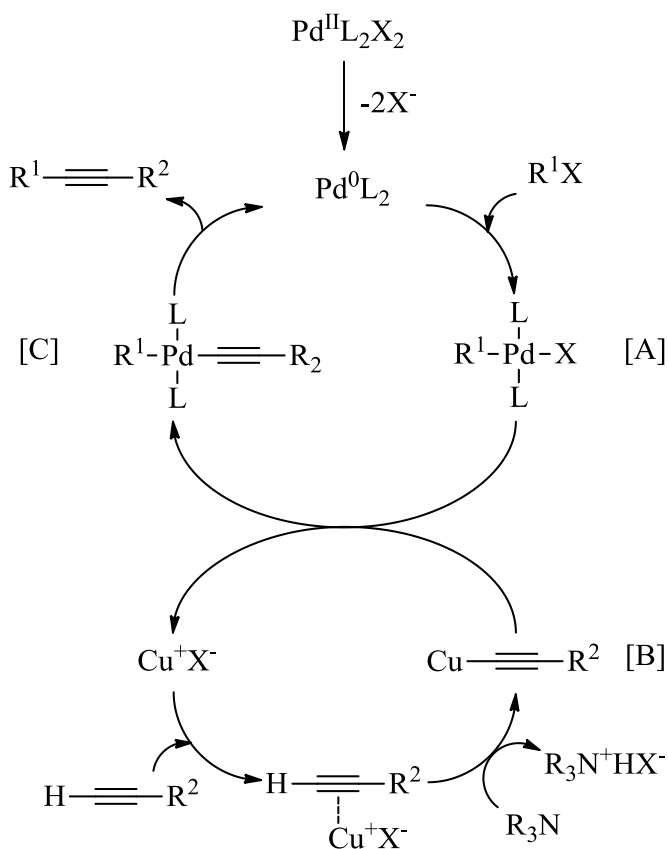
Mivel a Sonogashira-kapcsolás mérsékelt reakciókörülmények között is hatékonyan végrehajtható és könnyen kivitelezhető a gyakorlatban, ezért mára az egyik legelterjedtebben alkalmazott keresztkapcsolási reakcióvá vált, mely révén olyan bonyolult szerkezetű szerves molekulák állíthatóak elő, mint a folyadékkristályok [35a-g], polimerek [36a-e], természetes vegyületek [37a-g] és gyógyszerek [38a-e].



**9. ábra:** Sonogashira–Hagihara kapcsolási reakció

### 2.3.1. A kapcsolás feltételezett mechanizmusa

A kapcsolás általánosan elfogadott mechanizmusa nagyon hasonló az eredetileg Sonogashira és Hagihara által ajánlotthoz (10. ábra) [34,39].



**10. ábra:** A Sonogashira kapcsolási reakció feltételezett mechanizmusa

A Cu(I)-segédkatalizátorral végrehajtott kapcsolási reakció mechanizmusa két egymástól független katalitikus ciklust feltételez. A bázis szerepét egy tercier-amin tölti be azonban más aminokkal és szervesetlen bázisokkal is ugyanezen mechanizmus szerint játszódhat le a kapcsolási reakció. A Pd-katalizátort tartalmazó ciklus (Pd-ciklus) alapja az  $\text{R}^1\text{X}$

gyorsan lejátszódó oxidatív addíciója a Pd-komplexhez [A], mely általában egy 14 elektronos  $[Pd^0L_2]$  katalizátor. Az aktív Pd(0)-vegyület a különböző kiinduló Pd(II)-komplexekből redukcióval alakulhat ki, az alkalmazott reakciókörülményektől függően. A jelen lévő fémorganikus vegyületek transzmetallálás – redukatív eliminációs lépésen keresztül képesek kialakítani a Pd(0)-katalizátort. Míg az n-elektron-donorok, mint a foszfinok, aminok vagy éterek, melyeket ligandumként vagy oldószerként alkalmaznak, általában egy  $\sigma$ -komplex képződése – dehidropalladálás – redukatív eliminációs folyamaton keresztül teszik ezt. Ezen kívül az alkének, alkinek és akár az arének is képesek a Pd(II)-katalizátorok redukálására [40].

A katalitikus ciklus második lépése kapcsolatban áll a Cu(I)-kokatalizátort tartalmazó ciklussal (Cu-ciklus). A mechanizmus sebességmeghatározó lépése a transzmetallálás a réz-acetilidről [B], mely a Cu-ciklusban képződik. Így alakul ki az  $[R^1Pd(-C\equiv CR^2)L_2]$  komplex [C], melyből redukatív eliminációs lépéssel kapjuk a terméket és a kiindulási Pd-katalizátort.

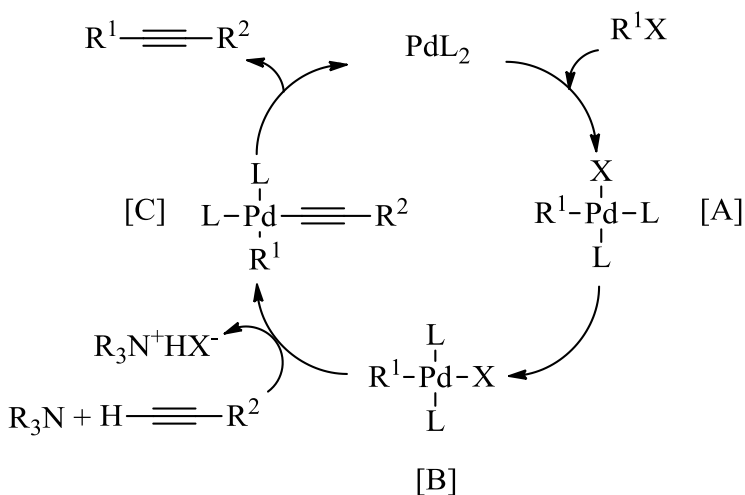
A Cu-ciklus pontos mechanizmusa kevésbé ismert. A bázis kölcsönhatásba kell, hogy lépjen a terminális acetilén protonjával, hogy kialakulhasson a réz-acetilid. Azonban az általánosan alkalmazott aminok nem minden esetben elég bázikusak ahhoz, hogy deprotonálják a terminális acetilént. Bár a ciklusban feltüntetett réz-acetilid [B] képződését nem tudták még kimutatni, közvetett bizonyítékokat mégis találhatunk az irodalomban [41]. Ezen kívül a Pd-ciklusban is fontos szerepet játszik, hiszen részt vesz a transzmetallálási lépésben.

A mechanizmusban jelenlévő aktív Pd-katalizátor természete is kérdéses [42]. Kimutatták, hogy a reakcióelegyben  $[Pd(PR_3)]$  komplexek is képződhetnek, melyek lehetséges aktív katalizátorai a Sonogashira-kapcsolásnak. Ezen kívül anionok és halogenidek jelenlétében akár anionos

Pd-komplex is kialakulhat. Erre szolgál bizonyítékul, hogy például a katalitikusan aktív  $[\text{Pd}^0(\text{PPh}_3)_2]$  nem képződik a reakcióelegyben, amennyiben anionok is jelen vannak, mivel azok koordinálnak a Pd(0)-komplexhez. Ezért az ilyen módon kialakuló  $[\text{L}_2\text{Pd}^0\text{Cl}]^-$  komplex is lehetséges aktív katalizátor ezekben a reakciókban [43a,b].

A Cu(I)-segédkatalizátor alkalmazásával kivitelezett Sonogashira-reakciók hátránya, hogy az irodalomban Glaser-kapcsolásként ismert reakció is lejátszódhat [44], mely nemkívánatos melléktermék (butadiin származékok) megjelenéséhez vezethet a reakcióelegyben. Ekkor terminális acetilének homokapcsolása történik meg, amit Cu(I)-sók katalizálnak. Ennek elkerülése érdekében egyre nagyobb hangsúlyt fektetnek a rézmentes Sonogashira-kapcsolás kivitelezésére.

A rézmentes Sonogashira-kapcsolás mechanizmusa a 11. ábrán látható [45].



**11. ábra:** A rézmentes Sonogashira-kapcsolás feltételezett mechanizmusa

Első lépésben az  $R^1X$  oxidatív addíciója játszódik le a koordinatív telítetlen Pd-komplexhez [A]. Ezt egy izomerizációs lépés követi *transz*-konfigurációjú komplex kialakulásával [B], melyet több esetben is sikerült izolálni [46a-e]. A következő lépésben a terminális acetilén addíciója játszódik le *cisz*-konfigurációjú komplexet [C] eredményezve. Végül egy redukív eliminációs lépésben kialakul a termék és visszkapjuk a kiindulási katalizátort.

### 2.3.2. Vizes közegű, homogén Sonogashira-kapcsolás

A Sonogashira-kapcsolást eredetileg Pd-foszfín komplexekkel végezték, nagy mennyiségű katalizátor és Cu(I)-segédkatalizátor jelenlétében. Ezért nagy volt az igény arra, hogy olyan katalizátorokat állítsanak elő, melyek enyhe körülmények között is jelentős aktivitással bírnak. Emellett elvégezték a reakciót különböző segédkatalizátorok hozzáadásával, megjelent a rézmentes Sonogashira-kapcsolás, különböző oldószereket használtak és az alkalmazott átmenetifémek köre tovább is bővült [47a-k].

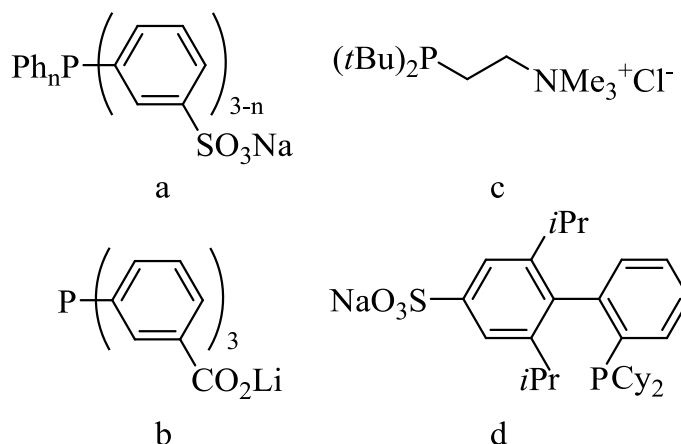
Érdekes módon a reakció elvégezhető vizes közegben hagyományos, nem vízoldható katalizátorokkal is. Bumagin és munkatársai aril-jodidok kapcsolását hajtották végre  $[PdCl_2(PPh_3)_2]$  komplexet és tri-*n*-butilamint alkalmazva, kálium-karbonát vizes oldatában, szobahőmérsékleten 70–98 %-os kitermeléssel [48]. A  $[Pd(PPh_3)_4]$  katalizátort alkalmazva Bhattacharya és Sengupta aril-jodidok és -bromidok kapcsolását végezték el vízben, 75–92 %-os kitermelést elérve 70 °C hőmérsékleten [49]. Ugyanezzel a katalizátorral kivitelezhető a reakció kvaterner ammónium-sók jelenlétében is (Jeffery-körülmények között) [50a-d].

A bemutatott példák után nem meglepő, hogy a homogén Sonogashira-kapcsolást általában vízoldható foszfin ligandumok Pd-komplexeivel végzik (12. ábra). Ezen kutatások során úttörő szerepet kapott a *m*-TPPMS ligandum (12. ábra, *a* ligandum,  $n = 1$ ), melynek Pd-komplexét  $[Pd(m\text{-TPPMS})_3]$  aril-jodidok és -bromidok terminális acetilénekkel történő kapcsolására alkalmazta Casalnuovo és Calabrese víz-acetonitril elegyében, Cu(I)-kokatalizátor és trietil-amin jelenlétében. Az általuk elvégzett reakciók között példaként említhető a T-505 nukleotid előállítása, melyet ilyen körülmények között 50 % kitermeléssel nyertek ki 25 °C hőmérsékleten [51].

Többszörösen szulfonált foszfin ligandumok Pd-komplexeit is alkalmazták különböző kapcsolási reakciókban, vizes közegben [52]. A  $Pd(OAc)_2$  és *m*-TPPTS (12. ábra, *a* ligandum,  $n = 3$ ) elegyből *in situ* generált katalizátorral, Cu(I)-kokatalizátor jelenlétében és a nélkül is végrehajtható a 4-brómtoluol fenilacetilénnel végzett kapcsolása víz/acetonitril = 1/1 arányú elegyében, diizopropil-amin bázist alkalmazva. 2,5 mol% katalizátor jelenlétében, 5 óra reakcióidő alatt, 50 °C hőmérsékleten 30–42 %-os konverziót értek el [53].

A *m*-TPPTS-hez hasonló, de nagyobb bázicitású ligandum a lítium-karboxilátot tartalmazó foszfin, a *m*-TPPTC (12. ábra, *b* ligandum). Ennek *in situ* képzett Pd-komplexe aktívnak bizonyult még sztérikusan gátolt aril-jodidok kapcsolásában is, segédkatalizátor távollétében. Genêt és munkatársai 1 mol%  $Pd(OAc)_2$  és 4 mol% ligandum alkalmazásával, 60 °C hőmérsékleten, 20–87 %-os kitermeléssel nyerték ki termékeiket [54].

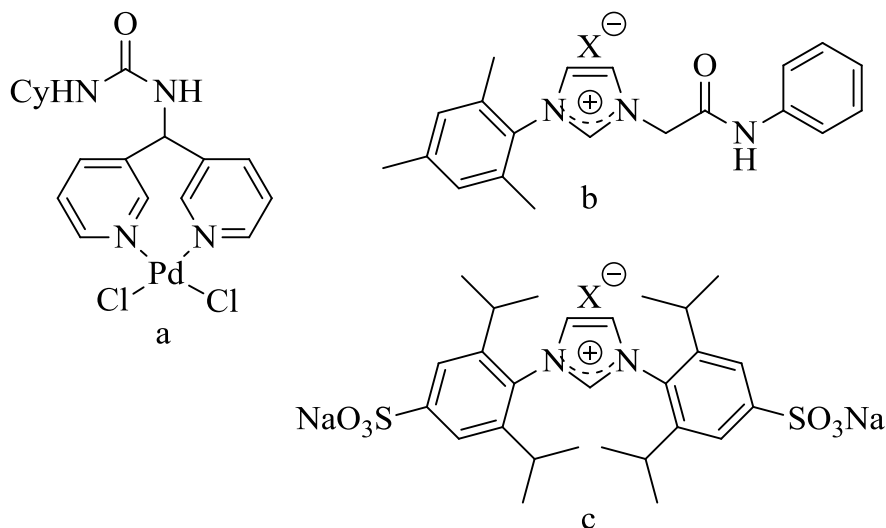
A Sonogashira-kapcsolás egy másik aktív és újrafelhasználható katalizátora di-*terc*-butilfoszfin ligandumot tartalmaz (12. ábra, *c* ligandum), mellyel ugyan nagy katalizátor mennyiséggel (5 mol%), de sikeresen kapcsoltak (30–94 % kitermelés) aktivált aril-kloridokat is 80 °C hőmérsékleten [53].



**12. ábra:** Vízoldható foszfin ligandumok

A diciklohexilfoszfin egy vízoldható származéka (12. ábra, *d* ligandum) és PdCl<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub> elegyéből *in situ* képzett komplex is aktív katalizátora az aril-kloridok és -bromidok terminális acetilénnel történő kapcsolásának. Anderson és Buchwald 69–96 %-os kitermelést értek el Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bázis hozzáadásával 60–100 °C hőmérsékleten, 8–12 óra reakcióidő alatt [55].

A piridin és pirimidin alapú ligandumok Pd-komplexei is aktívak Sonogashira-reakcióban. A nem vízoldható dipiridil típusú Pd-katalizátort (13. ábra, *a* katalizátor) alkalmazták aril-jodidok és -bromidok kapcsolására vízben, aerob körülmények között, reflux hőmérsékleten, pirrolidin bázist és TBAB segédanyagot adva a reakcióelegyhez. Példaként említhető a fenilacetilén és 1,4-dijódbenzol kapcsolása, mely során 0,1 mol% katalizátor alkalmazásával 91 %-os kitermelést értek el. Igaz, a katalizátor aktívabbnak bizonyult, amikor oldószerként *N*-metil-pirrolidint használtak [56a,b].



**13. ábra:** Dipiridil-palládium katalizátor (a) és NHC-ligandumok (b, c)

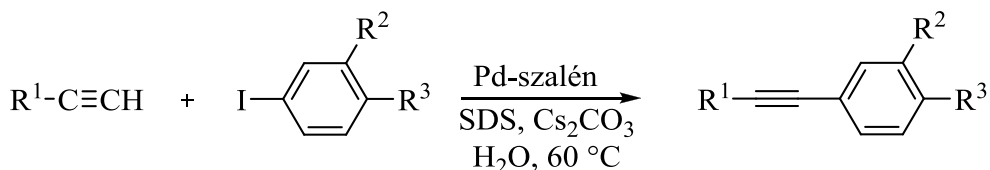
A vizes közegben végrehajtott fémorganikus katalízis során a karbén ligandumok szerepe is egyre nő. Ghosh és munkatársai amin- és rézmentes Sonogashira-kapcsolási reakcióban alkalmaztak Pd-karbén katalizátorokat (például: 13. ábra, *b* ligandum Pd-vegyülete) [57]. Bázisként Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-ot használtak, az oldószer pedig DMF/víz = 3/1 elegye volt. Így 1 óra reakcióidő alatt, 3 mol% katalizátor mellett aril-jodidok és -bromidok kapcsolását végezték el terminális acetilénekkal. A jód-származékok esetében 47–99 %, míg a bróm-származékok esetében alacsonyabb, 16–86 %-os konverziót értek el.

Plenio és Roy diszulfonált karbén ligandumok *in situ* preparált Pd-komplexeit alkalmazták vizes közegű Sonogashira-kapcsolásban (13. ábra, *c* ligandum) [58]. A heteroaril-bromidok és -kloridok kapcsolását 76–99 %-os konverziót elérve hajtották végre víz/2-propanol = 1/1 arányú elegyében, 90–95 °C hőmérsékleten rézmentes körülmények között.

A vízdoldható N- és O-donor ligandumok alkalmazása egyre inkább a kutatások középpontjába kerül. Ebbe a csoportba sorolhatóak a szalén és

szalán ligandumok is. Bakherad és munkatársai vízoldható Pd-szalén típusú katalizátort alkalmaztak Sonogashira kapcsolási reakcióban (1. táblázat) [16b].

**1. táblázat:** Pd-szalén komplex katalizált Sonogashira-kapcsolás [16b]



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Reakcióidő (óra)	Konverzió (%)
1	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	8	92
2	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	12	82
3	Ph	H	H	9	95
4	Ph	NO <sub>2</sub>	H	6	94
5	Me <sub>3</sub> Si	H	H	10	94
6	Me <sub>3</sub> Si	H	NO <sub>2</sub>	7	97
7	Me <sub>3</sub> Si	H	OCH <sub>3</sub>	12	80
8	CH <sub>2</sub> OH	H	H	10	86
9	CH <sub>2</sub> OH	NO <sub>2</sub>	H	8	90

Reakciókörülmények:  $1,5 \cdot 10^{-3}$  mol terminális acetilén,  $1 \cdot 10^{-3}$  mol aril-jodid, 1 mol% Pd-szalén,  $7 \cdot 10^{-5}$  mol SDS,  $2 \cdot 10^{-3}$  mol Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 5 ml víz, 60 °C, aerob körülmények.

A reakciókörülmények optimalizálása érdekében vizsgálták a különböző bázisok, fázistranszfer katalizátor és a Pd-komplex mennyiségének hatását a reakciósebességre. Eredményeik alapján a legnagyobb konverziót (95 %) Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> alkalmazásával érték el, azonban ettől nem sokkal maradt el a K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sem (90 %). A kapcsolásokat vizes közegben, 1 mol% Pd-szalén jelenlétében, 60 °C hőmérsékleten végezték el. Ahogyan az várható volt, ha a katalizátor koncentrációját csökkentették az kisebb mértékű átalakulást eredményezett. Fázistranszfer katalizátor (nátrium lauril

szulfát, SDS) jelenlétében a reakciósebesség ugrásszerűen nőtt, azonban koncentrációjának növelése 7 mol% felett már nem okozott további konverziónövekedést.

Optimalizált reakciókörülmények között (0,01 mmol katalizátor; 0,07 mmol SDS; 2,0 mmol Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) vizsgálták a katalizátor alkalmazhatóságát különböző terminális acetilének és aril-jodidok kapcsolása során. Abban az esetben, amikor olyan aril-halogenidek kapcsolását végezték, mint a jódbenzol, nitro-jódbenzolok, *p*-jódacetofenon és *p*-jódanizol, jó és kiváló kitermelést tudtak elérni. A legreaktívabb jódszármazék pedig az 1-jód-4-nitrobenzol volt. Megállapították, hogy az elektronszívó csoportot tartalmazó aril-jodidok reakciójához ugyanolyan körülmények között kevesebb idő szükséges, mint az elektronszállító csoportot is tartalmazó jód-szubsztituált aromás vegyületek esetén.

## 2.4. „Zöld” szintézismódszerek

A víz, mint oldószer alkalmazása egy kitűnő módja annak, hogy egy szintézist „zöldebbé” tegyünk. Azonban ez nem minden esetben elegendő. A reakciók energiafelhasználását is górcső alá kell venni. Mivel a tiszta vizes közegben elvégzett reakciók esetében felmerülhetnek oldhatósági problémák, ezért elterjedt a vízzel elegyedő szerves oldószerek alkalmazása. A szubsztrátumok és a katalizátor találkozásának megkönnyítése érdekében fázistranszfer-katalizátorok is alkalmazhatóak, azonban ezzel a szintézismódszer is valamivel költségesebbé válik. A termékek kinyerése sem teljesen egyszerű vizes közegből. A vízzel elegyedő segédoldószerek esetében az oldószer lepárlása járható út, de energiahatékonyság szempontjából nem előnyös ennek használata. A tiszta vízben végrehajtott

reakciók feldolgozásához gyakran alkalmaznak szerves oldószereket. Az extrakciós eljárás használata lehetővé teszi a katalizátor újrafelhasználhatóságának vizsgálatát, de növeli a reakciók során alkalmazott szerves oldószer mennyiségét. Ezen kívül ez a módszer kiváló egy új katalizátor aktivitásának gyors feltérképezésére, azonban napjainkban egyre inkább törekednek olyan módszerek kifejlesztésére, melyek során szerves oldószer alkalmazása nem szükséges [59].

Varma és Polshettiwar [60a] nitrilek hidratálását hajtották végre úgy, hogy egy csepp szerves oldószert sem alkalmaztak sem a reakció kivitelezése, sem pedig az amidok kinyerése során. Mágnesesen visszanyerhető nanoferrit-[Ru(OH)]<sub>x</sub> katalizátort használtak, a nyers termékeket pedig egyszerű dekantálással kapták. Később Frost és Lee [60b] használt [RuCl<sub>2</sub>(PTA)<sub>4</sub>] katalizátort ugyanebben a reakcióban. Vizes közegben, levegőn és 100 °C hőmérsékleten végezve a kísérleteket kitűnő és jó kitermeléssel nyerték ki a termékeket dekantálást vagy szűrést alkalmazva.

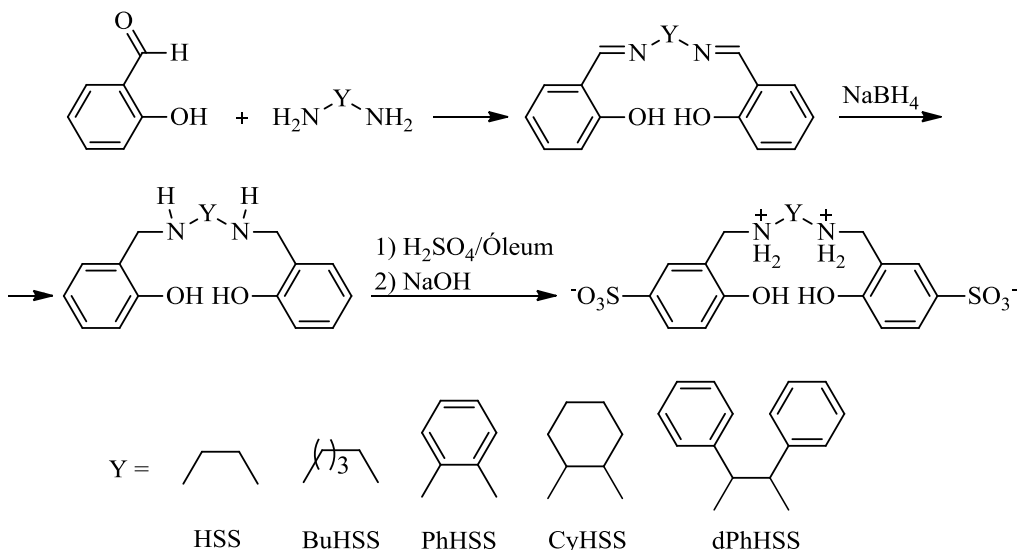
Kidwai és munkatársai 2-amino-kromének előállítását végezték el K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> jelenlétében, vizes közegben, mikrohullámú aktiválással. A termékeket egyszerű hideg vizes triturálással kapták meg [61].

Eppinger és munkatársai Suzuki keresztkapcsolási reakciót végeztek el szobahőmérsékleten, vizes puffer oldatban. A termékeket jó hozammal nyerték ki egyszerű szűrés alkalmazásával [62].

### 3. Eredmények és értékelésük

#### 3.1. Vízoldható szalán ligandumok előállítása, jellemzése

Munkám során öt szulfonált szalán típusú ligandumot állítottam elő az irodalomban még nem ismert, általam kidolgozott, magasabb összkonverziót biztosító módszerrel (14. ábra). A hidrogénezett szulfosalén ligandumot (HSS) már korábban leírták, azonban a további négy ligandum (BuHSS, PhHSS, CyHSS, dPhHSS) az irodalomban még nem ismert.



14. ábra: Szalán ligandumok előállítása

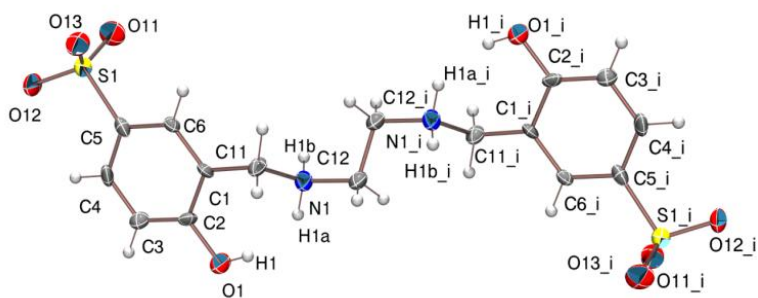
A szintézisút lényege, hogy először a szalén típusú ligandumot állítjuk elő szalicilaldehid és a megfelelő diamin kondenzációs reakciójában. A kapott termék szén-nitrogén kettős kötéseit nátrium-borohidriddel redukáljuk és a képződő szalánt óleum és kénsav elegyében jeges hűtés alkalmazásával szulfonáljuk. A végtermék kinyeréséhez az oldat pH-ját 5-re kell állítani, így a ligandumok szabad savi – ikerionos – formáját kapjuk. Ez kevésbé oldódik

vízben, ellentétben a magasabb pH-n kialakuló nátrium sóval, mely jól oldódik vízben és DMSO-ban egyaránt.

A HSS előállítása során az irodalmi módszerrel csupán 7 %-os összkonverziót érhetünk el, azonban, még az alacsony kitermelésű szulfonálási lépés ellenére is ez 29 % az új módszer alkalmazásával (ha a kereskedelmi forgalomban kapható szalénból indulunk ki). Összességében az általam kidolgozott módszer egyszerűbb és nagyobb összkonverziót biztosít.

Az előállított szulfonált szalán ligandumok a következők: HSS, BuHSS, CyHSS, PhHSS és dPhHSS, mely rövidítések nem tesznek különbséget a ligandumok szabad savi és nátrium só formája között. A ligandumok neveit a szerkezetükből származtattam. A HSS jelentése: Hidrogénezett Szulfonált Szalén. A további ligandumok rövidítései a szintézisük során alkalmazott diamin szerkezetére utalnak: Bu – 1,4-diaminobután, Cy – 1,2-diamino-ciklohexán, Ph – 1,2-diaminobenzol, dPh – 1,2-difenil-1,2-diaminoetán. Az előállított ligandumokat  $^1\text{H}$  és  $^{13}\text{C}$  NMR spektroszkópiával, illetve ESI-MS spektrometriával és elemanalízissel is jellemeztem. A HSS és BuHSS esetében a szerkezetüket pedig egykristály röntgendiffrakcióval is meghatároztam.

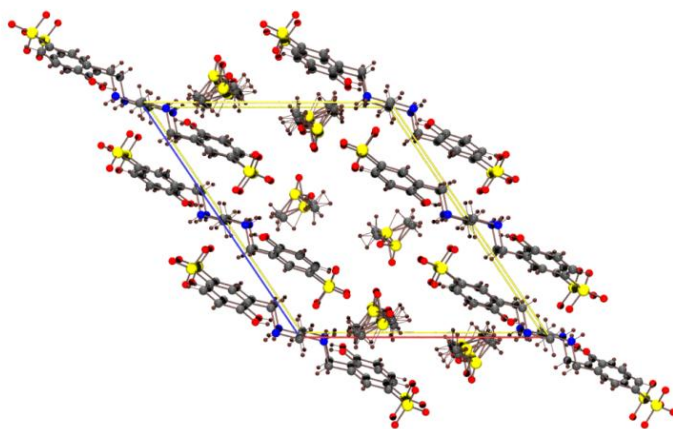
A HSS ligandum röntgenkristallográfiára alkalmas kristályait két hét alatt víz/DMSO elegyéből nyertem ki. A szulfonált szalán fenolos oxigén és nitrogén atomjai is protonáltak, így a jelenlévő pozitív töltést a szulfonsav csoport negatív töltése semlegesíti (15. ábra).



**15. ábra:** A HSS ligandum ORTEP diagramja

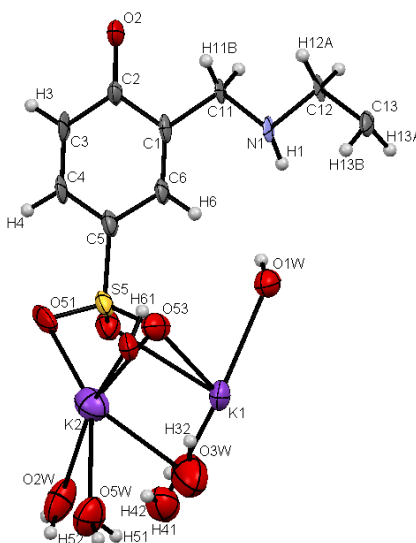
(a rendezetlen DMSO oldószer molekulát az átláthatóság érdekében elhagytam)

A szulfonált szalán ligandum kristályának hosszútávú elrendeződése réteges (16. ábra). Két ligandum között két DMSO molekula található. A kristályszerkezetet hidrogén-kötések és  $\pi$ - $\pi$  kölcsönhatások stabilizálják. A C11-N11 kötéstávolság 1,485(10) Å, ami azt igazolja, hogy a kötés telített. A molekulában található  $-\text{CH}_2\text{-N}^+\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+\text{H}_2\text{-CH}_2-$  láncban minden atom  $\text{sp}^3$ -hibridállapotú, az irodalomban található nem szulfonált szalánéhoz hasonlóan [63a-e].



**16. ábra:** A HSS hosszútávú elrendeződése (packing diagram)

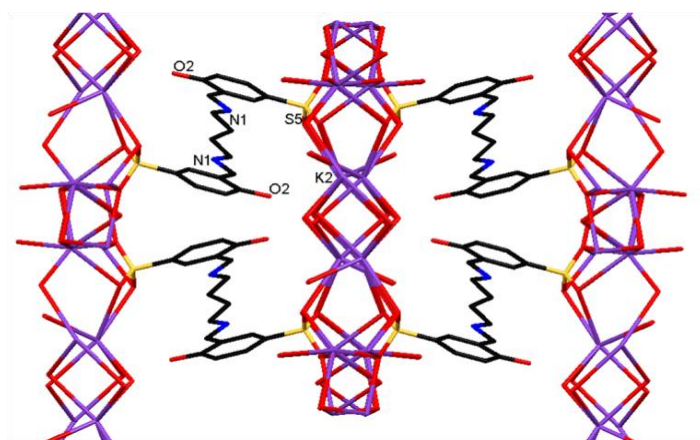
A BuHSS ligandum röntgendiffrakciós szerkezetmeghatározásra alkalmas kristályait 0,1 M koncentrációjú kálium-hidroxid oldatból nyertem ki azt követően, hogy izopropanolt rétegeztem rá. A kristályszerkezet aszimmetrikus egysége, mint ahogy a HSS esetében is, az előállított molekulának a felét tartalmazza (17. ábra), mely C2 szimmetriával bír. A BuHSS ligandum atomjainak távolsága, illetve kötésszöge jó egyezést mutat az irodalomban fellelhető hasonló molekulák adataival [63a-e]. A ligandumban található fenolos oxigén atomok deprotonáltak, aminek oka a lúgos oldatból történt kristályosítás. A szulfonsav csoporthoz, valamint a fenolos oxigénhez ellenionként két káliumion tartozik az elemi cellában. A káliumionokat további négy vízmolekula veszi körül, melyek közül kettő hidat képez közöttük. Ezen kívül a szulfonsav csoport három oxigén atomja stabilizálja a szerkezetet, így megvalósul a káliumionok hetes koordinációja. A deprotonált fenolos oxigén és a szeretlen polimer láncban található víz molekulák között gyenge hidrogénkötés létesül.



**17. ábra:** A BuHSS ligandum aszimmetrikus egységének ORTEP diagramja

A BuHSS ligandum helyzetét a két szulfonsav csoportjához tartozó szerves lánccal jelöli ki és rögzíti (18. ábra). A Rogez és munkatársai által meghatározott Ni-szulfoszalén komplexszel megegyezően [4b], a BuHSS ligandum párhuzamos síkokban helyezkedik el a szerves polimer láncok között.

A szulfonsav csoportot tartalmazó vegyületeket igen nehéz kristályosítani, így ehhez a folyamathoz gyakran alkalmaznak kristályosodást elősegítő anyagokat [4b]. Ezt a szerepet a BuHSS esetében a KOH töltötte be.

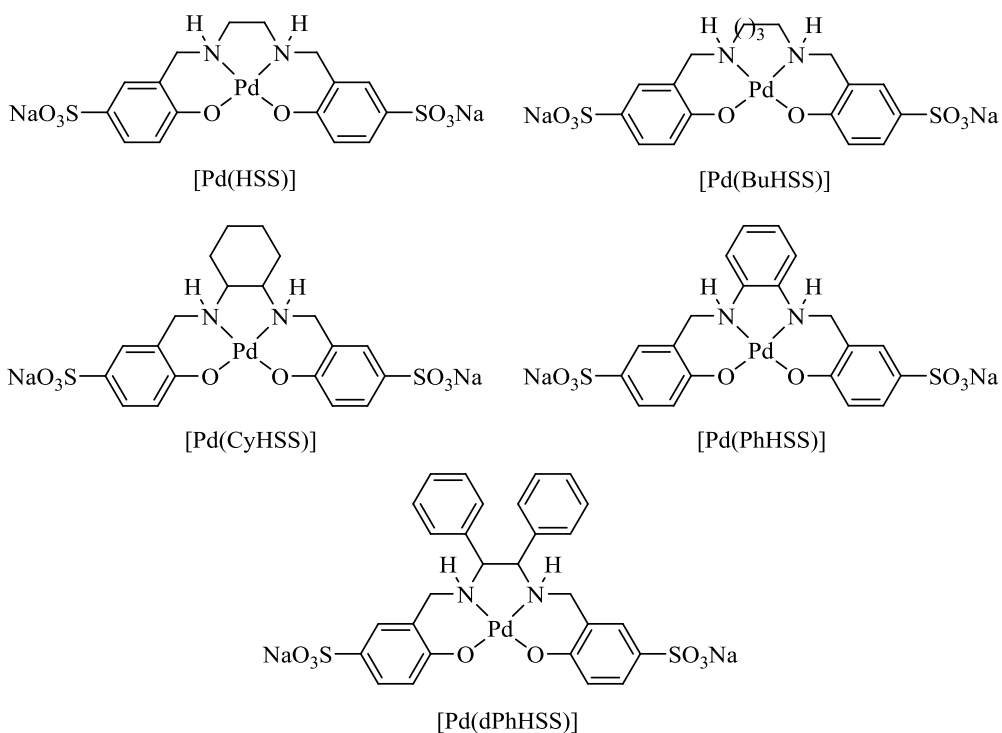


**18. ábra:** A BuHSS ligandum hosszútávú elrendeződése (packing diagram)

A meghatározott kristályszerkezet réteges felépítéséhez hasonlókat találhatunk az irodalomban más vegyületeknél is, melyek szulfonsav csoportot tartalmaznak. Az ugyancsak nehezen kristályosodó, meta helyzetben monoszulfonált trifenil-foszfin (*m*-TPPMS) guanidium ionnal stabilizált kristályának szerkezete is hasonló elrendezést mutat [64]. A 16. ábrán a molekula hosszútávú elrendeződése látható, melyen megfigyelhető a réteges szerkezet, amit a szerves molekula és a szerves polimer lánc alkot.

### 3.2. Pd-szalán katalizátorok előállítása

A Pd(II)-szulfosalán komplexeket (19. ábra) ammónium-tetrakloropalladát és a megfelelő ligandum vizes oldatában (pH = 7,5) állítottam elő 10 órás kevertetéssel, 60 °C hőmérsékleten. Az ilyen módon *in situ* nyert katalizátor oldatot alkalmaztam első kísérleteim során. A Pd(II)-komplexek oldatból történő kinyerése egyszerűen kivitelezhető abszolút etanol hozzáadásával, majd a kivált anyag szűrésével. Valamennyi általam előállított Pd-szalán típusú komplex új vegyület.



19. ábra: Pd-szalán katalizátorok

Az izolált katalizátorokat <sup>1</sup>H és <sup>13</sup>C NMR, illetve ESI-MS spektroszkópiával és elemanalízissel is jellemeztem. A Pd(II)-komplexek sárga színű, szilárd anyagok, melyek oxigénre nem érzékenyek. Jól oldódnak

vízben, DMSO-ban, de apoláris oldószerben nem. Vizes oldatuk hónapokig eláll a katalitikus aktivitás csökkenése nélkül.

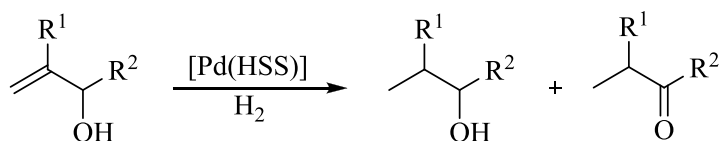
A még 60 °C hőmérsékleten is lassan végbemenő komplexképződés miatt direkt pH-potenciometriás módszerrel nem tudtam meghatározni a katalizátorok stabilitását. Azonban pH 6 felett nem történt szemmel látható reakció hidrogénnel (pl.: fémkiválás, színváltozás), még 9 bar nyomás alatt sem tudtam fémhidrid képződésére utaló jeleket megfigyelni <sup>1</sup>H NMR spektroszkópiás módszerrel. Alacsonyabb pH-t alkalmazva az oldatokban fémkiválás történt, ezért katalitikus kísérleteimet minden esetben pH > 6 kémhatású oldatokban végeztem.

### **3.3. Vízoldható Pd-szalán komplexek alkalmazása allil-alkoholok hidrogénezési és redoxi izomerizációs reakciójában**

Az irodalomban jól ismert szulfonált szalén ligandum (szulfonált szaliciladehid etilén-diaminnal képzett vegyülete) Pd(II)-komplexével kezdtem el kísérleteimet, azonban, ahogyan azt előzetesen vártam, a katalizátor nem volt stabilis: nem csupán a hidrogénezési reakció során alkalmazott körülmények között, hanem már szobahőmérsékleten, atmoszférikus hidrogénnyomás alatt is fémkiválást figyeltem meg.

Ezzel ellentétben a [Pd(HSS)] komplex stabilisnak bizonyult pH > 6 esetén, akár 9 bar hidrogénnyomás alatt és 80 °C hőmérsékleten is. A katalizátort mind *in situ*, mind kinyert formában alkalmaztam a reakciókban és azt tapasztaltam, hogy mindkettő aktív allil-alkoholok hidrogénezési és redoxi izomerizációs reakciójában (2. táblázat).

**2. táblázat:** Allil-alkoholok hidrogénezése és redoxi izomerizációja *in situ* előállított és izolált [Pd(HSS)] katalizátorral<sup>a</sup>



	Katalizátor	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Konverzió (%) <sup>b</sup> /TOF (h <sup>-1</sup> )			
				Hidrogénezés		Redoxi izomerizáció	
1	<i>in situ</i>	H	H	19 <sup>c</sup>	38	2 <sup>c</sup>	4
2	<i>in situ</i>	CH <sub>3</sub>	H	7 <sup>c</sup>	14	3 <sup>c</sup>	6
3	<i>in situ</i>	H	CH <sub>3</sub>	26 <sup>c</sup>	52	6 <sup>c</sup>	12
4	<i>in situ</i>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	54 <sup>c</sup>	108	17 <sup>c</sup>	34
5	<i>in situ</i>	H	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	70	140	16	32
6	<i>in situ</i>	H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	70	140	17	34
7	<i>in situ</i>	H	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	71	142	19	38
8	izolált + NaCl (1:1)	H	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	83	166	13	26
9	izolált + NaCl (1:10)	H	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	78	156	14	28
10	izolált <sup>d</sup>	H	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	74	296	26	104
11	<i>in situ</i> <sup>e</sup>	H	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	36	144	10	40
12	izolált <sup>f</sup>	H	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	65	1300	20	400
13	izolált <sup>g</sup>	H	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	79	1580	20	400

<sup>a</sup>Reakciókörülmények: 0,25·10<sup>-3</sup> mol szubsztrátum, 1,25·10<sup>-6</sup> mol katalizátor, 3 ml 0,2 M foszfát puffer pH = 6,05, 5 bar H<sub>2</sub>, 1 óra, 80 °C. <sup>b</sup>A konverziót gázkromatográfiásan határoztam meg. <sup>c</sup>A konverziót <sup>1</sup>H NMR-spektroszkópiával határoztam meg. <sup>d</sup>0,625·10<sup>-6</sup> mol katalizátor. <sup>e</sup>1,25·10<sup>-7</sup> mol katalizátor. <sup>f</sup>1,25·10<sup>-7</sup> mol katalizátor. <sup>g</sup>1,25·10<sup>-7</sup> mol katalizátor, 9 bar H<sub>2</sub>.

Első kísérleteim során az *in situ* preparált katalizátor aktivitását vizsgáltam. A reakciókat 5 bar hidrogénnyomás alatt, 80 °C hőmérsékleten végeztem vizes, illetve vizes-szerves kétfázisú rendszerben. A vizes fázist a

katalizátor 0,2 M koncentrációjú foszfát pufferrel készített oldata alkotta. A kisebb szénatomszámú allil-alkoholok oldódtak a vizes fázisban, így homogén oldat jött létre, míg vizes–szerves kétfázisú rendszer esetében a szerves fázist a vízben nem oldódó allil-alkohol képezte. Az általam elvégzett reakciókban hét szubsztrátumot vizsgáltam, melyeket az allil-alkohol származékok homológ sorából választottam ki.

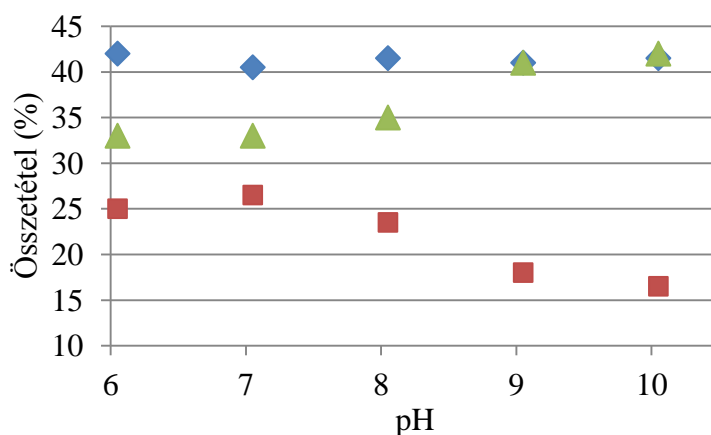
A kapott eredmények alapján elmondható, hogy a szénlánc növekedésével az allil-alkoholok átalakulása is gyorsabbá vált (2. táblázat, 1-7 kísérlet). Ezért további kísérleteimhez az okt-1-én-3-olt választottam modellvegyületként. Ez a szubsztrátum csak csekély mértékben oldódik vízben, így a reakciók kétfázisú vizes–szerves rendszerekben játszódtak le. Ennek ellenére azt tapasztaltam, hogy az alkalmazott körülmények között a keverési sebesség kisebb mértékű változtatása nem volt hatással a reakciósebességre és az átalakulás mértékére.

Az *in situ* előállított Pd(II)-szalán katalizátorral tanulmányoztam a reakció idő-, hőmérséklet-, nyomás-, pH- és szubsztrátum/katalizátor arány függését (Függelék, F2-F6 ábrák). A higany-teszt kimutatta, hogy az allil-alkoholok hidrogénezése és redoxi izomerizációja homogén folyamat.

A szilárd formában előállított [Pd(HSS)] komplex aktivitását is megvizsgáltam ebben a reakcióban. Arra a következtetésre jutottam, hogy az ilyen módon kinyert komplex aktivitása nagyobb, ezért további kísérleteimet izolált Pd-katalizátorral folytattam. Az aktivitás különbség okát az *in situ* komplexképzés során melléktermékként keletkező sóban kerestem. Feltételezésem alátámasztásaként a szilárd katalizátor hatékonyságát a rendszerhez hozzáadott NaCl mellett is megvizsgáltam (2. táblázat, 8-9 kísérlet). Eredményként azt kaptam, hogy az eredetileg szilárd komplex aktivitása a só hatására az *in situ* katalizátoréval vált egyenlővé. A különbség okát tovább nem vizsgáltam, habár feltételezhető, hogy jól koordináló

ligandumok – például a kloridion – könnyedén elfoglalhatják a palládium üres koordinációs helyeit, ezzel inhibiálva a reakciót.

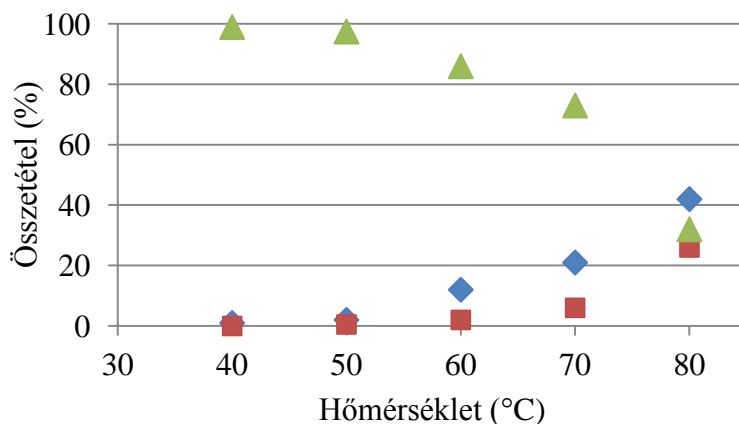
Ezt követően megvizsgáltam, hogy a szilárd formában előállított [Pd(HSS)] katalizátor aktivitására hogyan hat a vizes fázis pH-jának változtatása (20. ábra). Azt tapasztaltam, hogy a pH növelésével csökken a konverzió, mivel a redoxi izomerizációs termék mennyisége egyre kisebb lett, míg a hidrogénezett termék aránya szinte állandó, 40–42 %-os értéket mutat.



**20. ábra:** Okt-1-én-3-ol hidrogénezése és redoxi izomerizációja a pH függvényében, izolált [Pd(HSS)] katalizátorral

Reakciókörülmények:  $2,5 \cdot 10^{-7}$  mol [Pd(HSS)],  $0,25 \cdot 10^{-3}$  mol szubsztrátum, 3 ml 0,2 M foszfát puffer, 1 bar  $H_2$ , 60 perc, 80 °C; ◆ – oktán-3-ol; ■ – oktán-3-on; ▲ – okt-1-én-3-ol.

A 21. ábrán az okt-1-én-3-ol hidrogénezésének és redoxi izomerizációjának hőmérsékletfüggése látható a kinyert [Pd(HSS)] katalizátorral. A reakció alacsony hőmérsékleten lassan játszódik le, majd ennek növelésével a konverzió exponenciálisan nő. A hőmérséklet emelése mind a hidrogénezett, mind a redoxi izomerizált termék keletkezésének kedvez.



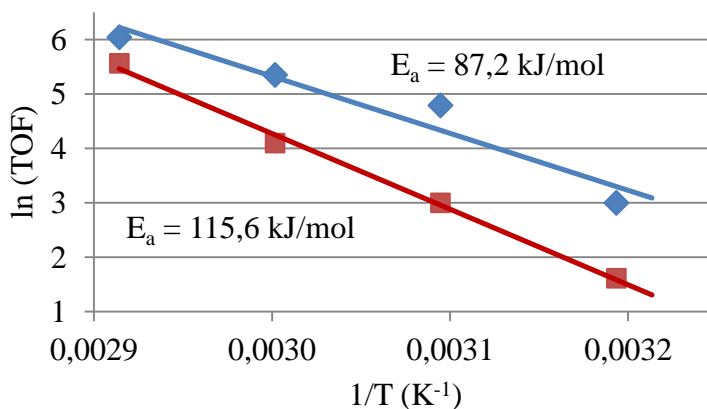
**21. ábra:** Okt-1-én-3-ol hidrogénezése és redoxi izomerizációja a hőmérséklet függvényében izolált [Pd(HSS)] katalizátorral

Reakciókörülmények:  $2,5 \cdot 10^{-7}$  mol [Pd(HSS)],  $0,25 \cdot 10^{-3}$  mol szubsztrátum, 3 ml 0,2 M foszfát puffer pH = 6,05, 1 bar H<sub>2</sub>, 60 perc; ◆ – oktán-3-ol; ■ – oktán-3-on; ▲ – okt-1-én-3-ol.

A különböző hőmérsékleteken számolt TOF értékekből meghatároztam a termékek látszólagos aktiválási energiáját a klasszikus Arrhenius-féle ábrázolással (22. ábra). A hidrogénezett termékre számolt látszólagos aktiválási energia 87,2 kJ/mol, a ketonra pedig 115,6 kJ/mol. A kapott eredményekből tisztán látszik, hogy ez összhangban van a kísérleti tapasztalatokkal. Bár a konverzió vagy a TOF csak akkor jellemzi a reakció sebességét, és csak akkor lehet aktiválási energia számítására használni, ha a reakció olyan időbeli szakaszból származik, amikor a konverzió lineárisan változik az idővel. Még akkor is csak közelítő a számítás, mivel az Arrhenius-egyenlet szigorúan véve sebességi állandóra és nem a reakciósebességre vonatkozik, tehát fel kell tételeznünk, hogy egyetlen reakciósebességi állandó jellemzi a reakciót. Ebben az esetben az időbeli lefutás, ami a későbbiekben látható (25. ábra), azt mutatja, hogy mind az oktán-3-on, mind az oktán-3-ol képződése megközelítőleg 120 percig lineáris

80 °C hőmérsékleten, ami valószínűvé teszi, hogy ez alatt is így van, azaz ezek a közelítések megengedhetők.

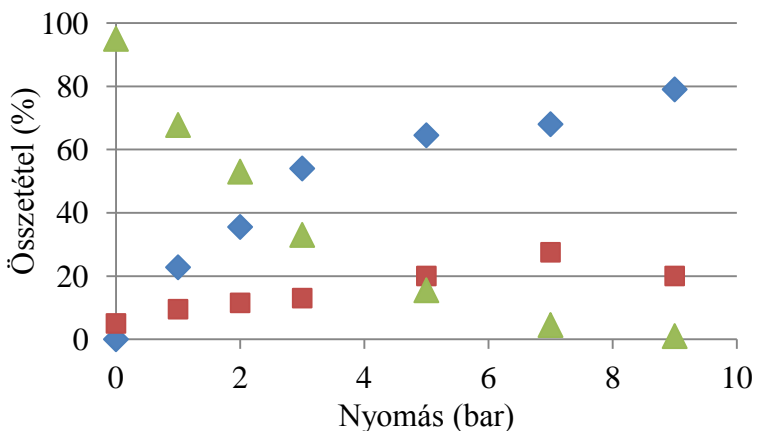
Ezen túl a reakció lefolyásának pontos mechanizmusa nem ismert, ezért az értékek csupán a reakciósebesség átlagos hőmérsékleti együtthatójának tekinthetők. Így a kapott adatokat érdemesebb a reakció hőmérsékletre való érzékenységének a jellemzőjeként kezelni.



**22. ábra:** Okt-1-én-3-ol hidrogénezése és redoxi izomerizációja: Arrhenius ábrázolás (♦ – oktán-3-ol; ■ – oktán-3-on)

A kinyert [Pd(HSS)] komplex már atmoszférikus hidrogénnyomáson is aktív. Hidrogén távollétében csak redoxi izomerizáció játszódhat le, azonban ennek sebessége messze elmarad a hidrogén atmoszférában lejátszódó reakciók sebességétől. Megvizsgáltam, hogy a reakciósebesség hogyan változik a nyomás változtatásával (23. ábra). Azt tapasztaltam, hogy a nyomás emelésével nő a konverzió értéke is. Ha a reakciót 1 bar hidrogénnyomás alatt végeztem el, akkor a termékelegy összetétele közel 1/1 volt, ám az emelkedő hidrogénnyomás okozta konverzió növekedéséhez az oktán-3-on csak kis mértékben járult hozzá. Így 9 bar nyomás alatt a termékelegy összetétele oktán-3-ol/oktán-3-on = 4/1 arányúvá változott. A

kísérlet során elért legmagasabb összesített TOF érték  $1980 \text{ h}^{-1}$ , melyet 9 bar hidrogénnyomáson mértem.

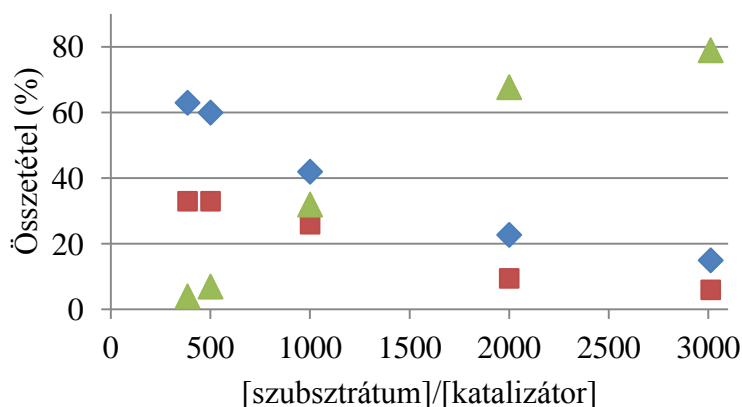


**23. ábra:** Okt-1-én-3-ol hidrogénezése és redoxi izomerizációja a hidrogénnyomás függvényében izolált [Pd(HSS)] katalizátorral

Reakciókörülmények:  $1,25 \cdot 10^{-7}$  mol [Pd(HSS)],  $0,25 \cdot 10^{-3}$  mol szubsztrátum, 3 ml 0,2 M foszfát puffer pH = 6,05, 60 perc, 80 °C; ◆ – oktán-3-ol; ■ – oktán-3-on; ▲ – okt-1-én-3-ol.

A katalizátor mennyiségének változtatásával vizsgáltam a reakcióelegy összetételének alakulását (24. ábra). Mivel a szubsztrátum nem vízoldható, ezért koncentrációja a vizes fázisban állandónak tekinthető. Azonban a két fázis határfelületén is lejátszódik a reakció, mely bonyolítja a reakciósebességre vonatkozó következtetés levonását. A kapott eredményeket alaposan megvizsgálva megfigyelhető, hogy  $2,5 \cdot 10^{-7}$  mol katalizátor ( $1000/1 = [\text{szubsztrátum}]/[\text{katalizátor}]$ ) hozzáadásáig az allil-alkohol származék csökkenése és a két termék képződése közel lineáris.

Az alkalmazott körülmények között a legmagasabb óránkénti katalitikus ciklusszám értéket  $1000/1 = [\text{szubsztrátum}]/[\text{katalizátor}]$  aránynál kaptam, mely  $680 \text{ h}^{-1}$  volt.

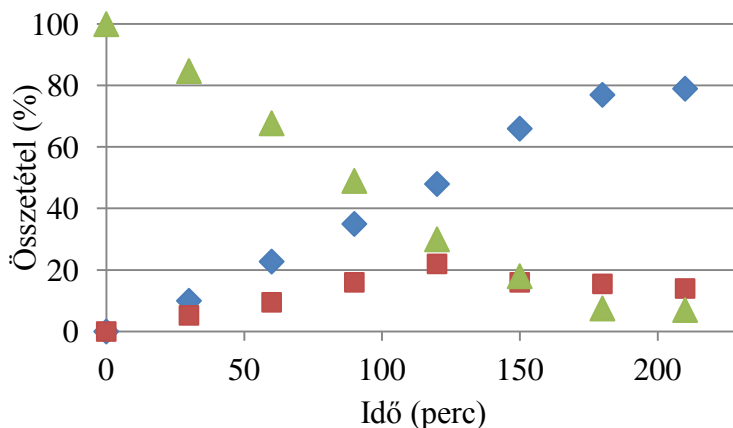


**24. ábra:** Okt-1-én-3-ol hidrogénezése és redoxi izomerizációja a [szubsztrátum]/[katalizátor] arány függvényében, izolált [Pd(HSS)] katalizátorral.

Reakciókörülmények:  $0,25 \cdot 10^{-3}$  mol szubsztrátum, 3 ml 0,2 M foszfát puffer pH = 6,05, 1 bar  $H_2$ , 60 perc, 80 °C; ◆ – oktán-3-ol; ■ – oktán-3-on; ▲ – okt-1-én-3-ol.

Vizsgáltam a reakció időbeni lefutását is (25. ábra). 2000/1 = [szubsztrátum]/[katalizátor] arányt alkalmazva, 80 °C hőmérsékleten, 1 bar hidrogénnyomás alatt a reakció 3 óra alatt majdnem teljes mértékben lejátszódik.

A termékelegy összetételének időbeli változásából arra következtettem, hogy az oktán-3-on lassú hidrogénezése is lejátszódhat párhuzamosan az okt-1-én-3-ol redukciója mellett. Így kísérleteket végeztem ennek felderítésére is (3. táblázat).



**25. ábra:** Okt-1-én-3-ol hidrogénezése és redoxi izomerizációja izolált

[Pd(HSS)] katalizátorral az idő függvényében

Reakciókörülmények:  $1,25 \cdot 10^{-7}$  mol [Pd(HSS)],  $0,25 \cdot 10^{-3}$  mol szubsztrátum, 3 ml 0,2 M foszfát puffer pH = 6,05, 1 bar H<sub>2</sub>, 80 °C; ◆ – oktán-3-ol; ■ – oktán-3-on; ▲ – okt-1-én-3-ol.

A tiszta oktán-3-ont tartalmazó rendszer hidrogénezése azonban még 4 órányi reakcióidő és 5 bar hidrogénnyomás alatt sem játszódott le, nem tapasztaltam mérhető konverziót. Ezért okt-1-én-3-olt (20 %) adtam az oktán-3-ont tartalmazó reakcióelegyhez. Már 30 perc reakcióidőt követően átalakult a rendszerhez adott allil-alkohol származék és 14 % oktán-3-ol keletkezését detektáltam. Ez származhat ugyan az okt-1-én-3-ol átalakulásából is, azonban 4 órát követően a konverzió már 27 %-ra nőtt. Ennek megfelelően, még ha az allil-alkohol származék teljes átalakulását feltételezzük telített alkohollá, a fennmaradó százalék csak a keton hidrogénezéséből származhat. Így kijelenthető, hogy a reakcióelegyben jelen lévő és képződő keton lassan bár, de átalakul telített alkohollá. A jelenség oka pontosan nem ismert. Valószínűsíthető, hogy az okt-1-én-3-ol valamilyen módon hatással van a katalizátor aktív formájára, vagy annak kialakulására a rendszerben.

**3. táblázat:** Oktán-3-on és oktán-3-on/okt-1-én-3-ol elegyének hidrogénezése<sup>a</sup>

	Szubsztrátum(ok)	Reakcióidő (óra)	Oktán-3-ol (%)
1	Oktán-3-on	4	0
2	80 % oktán-3-on + 20 % okt-1-én-3-ol	0,5 <sup>b</sup>	14
3	80 % oktán-3-on + 20 % okt-1-én-3-ol	4 <sup>b</sup>	27

<sup>a</sup>Reakciókörülmények:  $0,25 \cdot 10^{-3}$  mol szubsztrátum,  $6,5 \cdot 10^{-7}$  mol [Pd(HSS)], 3 ml 0,2 M foszfát puffer pH = 6,05, 5 bar H<sub>2</sub>, 80 °C. <sup>b</sup>A termékelegyenben nem maradt okt-1-én-3-ol.

Mivel a [Pd(HSS)] katalizátor aktívnak bizonyult allil-alkoholok telített alkoholokká történő átalakításában, ezért olefinek hidrogénezési reakciójában is ésszerűnek tűnt kipróbálni. Szubsztrátumként okt-1-ént alkalmazva, a 3. táblázatban feltüntetett körülmények között, de 1 bar hidrogénnyomás alatt és 4 óra reakcióidő után csak 1 %-os konverziót értem el. Ezért a korábban alkalmazott módszer alapján okt-1-én-3-olt adtam a reakcióelegyhez (20 %) annak kiderítésére, hogy ennek a reakciónak a lejátszódását is elősegíti-e az allil-alkohol származék. A reakcióelegy kromatográfiás elemzése azt mutatta, hogy az alkalmazott reakcióidő alatt 21 % oktán keletkezett. Emellett az okt-1-én-3-ol teljes mértékben elreagált, 45 % oktán-3-ol és 55 % oktán-3-on keletkezett. Ez teljes összhangban van az oktán-3-on hidrogénezésekor tapasztaltakkal, azonban további kísérleteket nem végeztem ezzel kapcsolatban.

A vízdoldható komplex előnyeit kihasználva, azt több egymást követő reakcióban is alkalmazva megvizsgáltam aktivitásának változását (4. táblázat).

**4. táblázat:** Okt-1-én-3-ol hidrogénezése/redoxi izomerizációja –  
recirkulációs kísérlet<sup>a</sup>

Ciklusszám	Konverzió (%)		TOF (h <sup>-1</sup> )	
	Hidrogénezés	Redoxi izomerizáció	Hidrogénezés	Redoxi izomerizáció
1	42	26	420	260
2	24	21	240	220
3	22	21	220	210
4	16	19	160	190
5	14	13	140	130

<sup>a</sup>Reakciókörülmények:  $2,5 \cdot 10^{-7}$  mol [Pd(HSS)],  $0,25 \cdot 10^{-3}$  mol szubsztrátum, 3 ml 0,2 M foszfát puffer pH = 6,05, 1 bar H<sub>2</sub>, 80 °C, 60 perc.

Azt tapasztaltam, hogy az első reakciót követően a katalizátor aktivitása nagyban csökkent, és a termékek egymáshoz viszonyított aránya is megváltozott, közel azonossá vált. Erre a jelenségre ezidáig még nem találtam magyarázatot. A katalizátor aktivitása az ötödik ciklust követően még mindig 40 %-a a kiinduló Pd(II)-komplexének.

A munkám során előállított öt Pd(II)-szalán típusú komplex aktivitását a modellkatalizátorként használt [Pd(HSS)] optimalizált reakciókörülményei között vettem össze (5. táblázat). Eredményeim alapján a [Pd(PhHSS)] katalizátor mutatott kiemelkedő aktivitást, mellyel 1 óra reakcióidő alatt,  $1000/1 = [\text{szubsztrátum}]/[\text{katalizátor}]$  aránynál, 80 °C hőmérsékleten és 1 bar hidrogénnyomás alatt a reakció teljes mértékben lejátszódott (> 99 % összkonverzió). Ettől nem sokkal marad el a [Pd(CyHSS)], [Pd(dPhHSS)] és [Pd(BuHSS)] komplexek katalitikus aktivitása sem 87–95 % összkonverzióval. Minden reakció esetében a hidrogénezett termék a főtermék, az oktán-3-on mennyisége pedig ennek fele-harmada.

**5. táblázat:** Okt-1-én-3-ol hidrogénezése/redoxi izomerizációja – Pd-szulfoszalán komplexek katalitikus aktivitásának összehasonlítása<sup>a</sup>

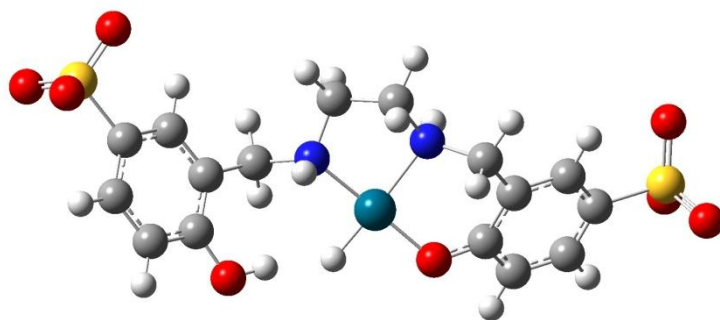
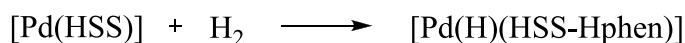
	Katalizátor	Konverzió (%)		Összesített TOF (h <sup>-1</sup> )
		Hidrogénezés	Redoxi izomerizáció	
1	[Pd(HSS)]	42	26	680
2	[Pd(BuHSS)]	64	23	870
3	[Pd(CyHSS)]	74	21	950
4	[Pd(PhHSS)]	69	30	990
5	[Pd(dPhHSS)]	70	23	930

<sup>a</sup>Reakciókörülmények:  $2,5 \cdot 10^{-7}$  mol katalizátor,  $0,25 \cdot 10^{-3}$  mol szubsztrátum, 3 ml 0,2 M foszfát puffer pH = 6,05, 1 bar H<sub>2</sub>, 80 °C, 60 perc.

Munkám során nem törekedtem a reakció mechanizmusának kísérleti módszerekkel történő felderítésére. A [Pd(HSS)] komplex által katalizált hidrogénezési és redoxi izomerizációs reakciók mechanizmusának részletes elméleti feltérképezését Dr. Purgel Mihály végezte el kvantumkémiai számításokat alkalmazva [65]. Ezek során a kiválasztott szubsztrátum a hex-1-én-3-ol volt. A kísérleti eredményeim azt mutatták, hogy a szénlánc növekedésével az allil-alkoholok homológ sorában a hex-1-én-3-olt követően nem figyelhető meg jelentős konverziónövekedés. Így elméleti számítások kivitelezéséhez a hat szénatomot tartalmazó szubsztrátum alkalmazása jelentős egyszerűsítést jelent, ami mellett a kísérleti eredményekben mutatkozó csekély különbség eltörpül.

A DFT számítások eredménye alapján elmondható, hogy a [Pd(HSS)] katalizátor hidrogéngáz hatására Pd<sup>II</sup>HSS-Hphen-Hidrid formává alakul. A 26. ábrán jól látható, hogy a fenolát csoport protonálódásával egy fenol egység alakult ki, míg az oxigén koordinációs helyét a fémen egy hidridion tölti be.

Több egyensúlyból álló modell feltérképezése után kijelenthető, hogy a (de)hidrogénezés egy koncentrikus folyamat, mely egy egyidejű proton és hidrid átmenetet jelent a hidrogénezett katalizátor és a szubsztrátum között. Az allil-alkohol redoxi izomerizációjának legkedvezőbb módja, amikor elsőként a C=C kettős kötés telítődik (hexán-3-ol közti termék kialakulása), majd az alkohol funkciós csoport dehidrogénezése valósul meg.



**26. ábra:** A Pd<sup>II</sup>HSS-Hphen-Hidrid forma kialakulása és szerkezet

Összességében egy tizenegy egyensúlyi folyamatot magában foglaló modellt lehet felírni az allil-alkoholok hidrogénezési és redoxi izomerizációs reakcióira [65]. Ezek közül kettő a vízmolekulák segítségével megvalósuló redoxi izomerizációhoz, míg a további kilenc egyensúly a katalizátor megfelelő formájával kialakuló hidrogénezési/dehidrogénezési folyamatokhoz tartozik.

A hexán-3-ol–hexán-3-on egyensúly a kulcslépés a mechanizmus egészét tekintve. A két molekula relatív energiaviszonyát a PCM számítások megfelelően adják vissza, miszerint kísérletesen a telített alkohol a főtermék.

Kísérleti eredményeim alapján is valószínűsíthető, hogy a reakció aktív katalizátorai valamilyen Pd-hidridek lehetnek. Ezt támasztja alá az a

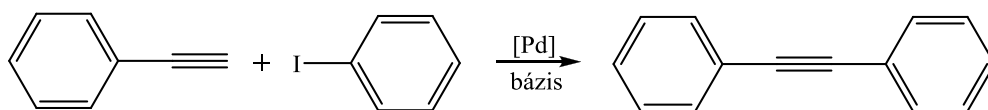
tény, hogy hidrogén jelenléte nélkül allil-alkoholok reakcióiban nem képződik redoxi izomerizációs termék, legalábbis az általam alkalmazott reakciókörülmények között. Ennek ellentéte lehet az a megállapítás, hogy a feltételezett Pd-hidridek akkor alakulnak ki, ha allil-alkohol, például okt-1-én-3-ol is jelen van a rendszerben. A kérdést tovább taglalva arra juthatunk, hogy az okt-1-én-3-ol reakciósebességet növelő hatása inkább fizikai jellegű, nem kémiai. Ilyen lehet például szubsztrátumok oldhatóságának kismértékű növelése vízben.

### **3.4. Vizes közegű, rézmentes Sonogashira kapcsolási reakciók Pd-tetrahidroszalén katalizátorokkal**

Vízoldható Pd-szalén katalizátor alkalmazásával Bakherad és munkatársai vizsgálták a réz- és foszfinmentes Sonogashira kapcsolási reakciót [16b]. A hidrogénezett szalének Pd(II)-komplexeinek aktivitása ennél nagyobb lehet, hiszen ezen típusú ligandumok szerkezete kevésbé merev és ellenállóbbak hidrolízissel szemben is.

Munkám során a jódbenzol fenilacetilénnel történő kapcsolását választottam modellreakcióként, katalizátorként pedig a [Pd(BuHSS)] komplexet alkalmaztam. Mivel a Pd(II)-szalén katalizátorok nem levegő érzékenyek, ezért aerob körülmények között végeztem a reakciókat. A Sonogashira-kapcsolás kivitelezése során elengedhetetlen valamilyen bázis alkalmazása. Ezért első kísérleteim során megvizsgáltam, hogy a különböző bázisok milyen hatással vannak a reakciósebességre (6. táblázat). Oldószerként vizet használtam, a szerves fázist pedig a szubsztrátumok és a szerves bázis képezte. A kapcsolási reakció terméke difenilacetilén.

**6. táblázat:** Jódbenzol és fenilacetilén kapcsolása - különböző bázisok alkalmazása<sup>a</sup>



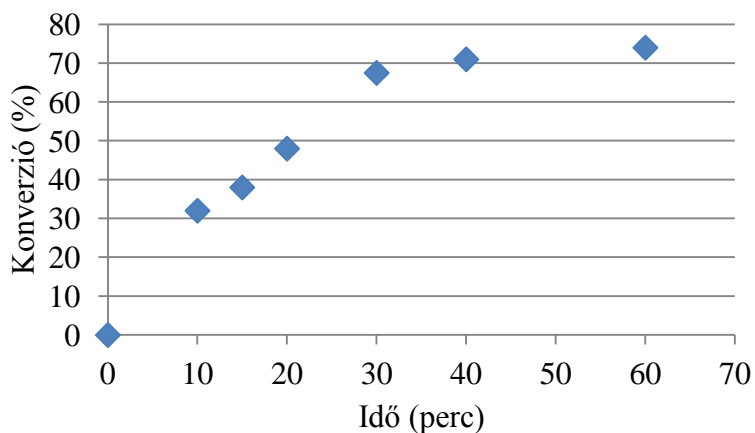
	Bázis	Konverzió (%)
1	-	2
2	NaOH	20
3	KOH	37
4	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10
5	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	3
6	KHCO <sub>3</sub>	2
7	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	11
8	HCOONa	2
9	HCOOK	2
10	CH <sub>3</sub> COONa	2
11	Trietil-amin	74
12	Dietil-amin	43
13	Pirrolidin	67
14	1,5-diazabiciklo[4.3.0]non-5-én	29

<sup>a</sup>Reakciókörülmények:  $5 \cdot 10^{-6}$  mol [Pd(BuHSS)],  $5 \cdot 10^{-4}$  mol jódbenzol,  $7,5 \cdot 10^{-4}$  mol fenilacetilén,  $1 \cdot 10^{-3}$  mol bázis, 3 ml víz, 1 óra, 80 °C.

Az eredmények alapján elmondható, hogy a kapcsolási reakció kismértékben ugyan, de bázis jelenléte nélkül is lejátszódik. A különböző karbonsavak alkálifém sói sem gyorsítottak a reakció sebességén (6. táblázat, 8-10. sor), a konverzió a bázis nélküli rendszer esetében mérttel azonos. A karbonátok és a hidrogénkarbonát alkalmazása sem volt elegendő a reakciósebesség jelentős növeléséhez. Nátrium- és kálium-hidroxid már

alkalmas bázis lenne a Sonogashira-kapcsoláshoz, azonban szerves bázisok alkalmazásával a kapott konverzió értékek még nagyobbak. Az 1,5-diazabiciklo[4.3.0]non-5-én (DBN) egy, a kapcsolásokhoz ritkábban használt, nem koordinálódó bázis alkalmazása is jó eredményhez vezetett. Összességében elmondható, hogy az általam vizsgált szerves és szervetlen bázisokat összehasonlítva az előbbieket segítik elő jobban a kapcsolás lejátszódását. A szerves bázisok közül a legnagyobb konverziót  $\text{Et}_3\text{N}$  hozzáadásával értem el, így a katalizátorok aktivitásának felderítése érdekében további kísérleteimet ezzel a bázissal végeztem el.

Megvizsgáltam a reakcióelegy összetételének változását az idő függvényében. Azt tapasztaltam, hogy 30 perc reakcióidőig a konverzió értéke gyorsan nő, eléri a közel 70 %-ot, majd jelentősen lelassul (27. ábra).

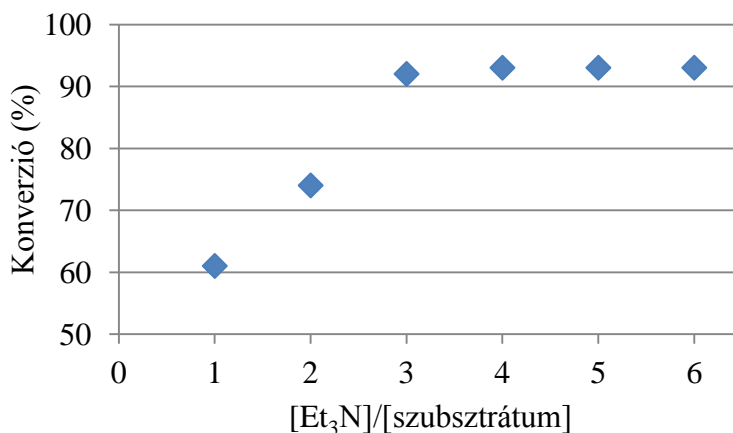


**27. ábra:** Jódbenzol és fenilacetilén kapcsolása az idő függvényében

Reakciókörülmények:  $5 \cdot 10^{-6}$  mol  $[\text{Pd}(\text{BuHSS})]$ ,  $5 \cdot 10^{-4}$  mol jódbenzol,  $7,5 \cdot 10^{-4}$  mol fenilacetilén,  $1 \cdot 10^{-3}$  mol  $\text{Et}_3\text{N}$ , 3 ml víz, 80 °C.

A reakciósebesség csökkenésének okát a rendszerben jelenlévő bázis mennyiségében kerestem. Ezen feltételezésem igazolására megvizsgáltam a reakciósebesség változását a  $[\text{bázis}]/[\text{szubsztrátum}]$  arány függvényében is.

Azt tapasztaltam, hogy a konverzió 4/1 arányig folyamatosan nő, majd további bázis hozzáadásával már nem változik tovább (28. ábra).

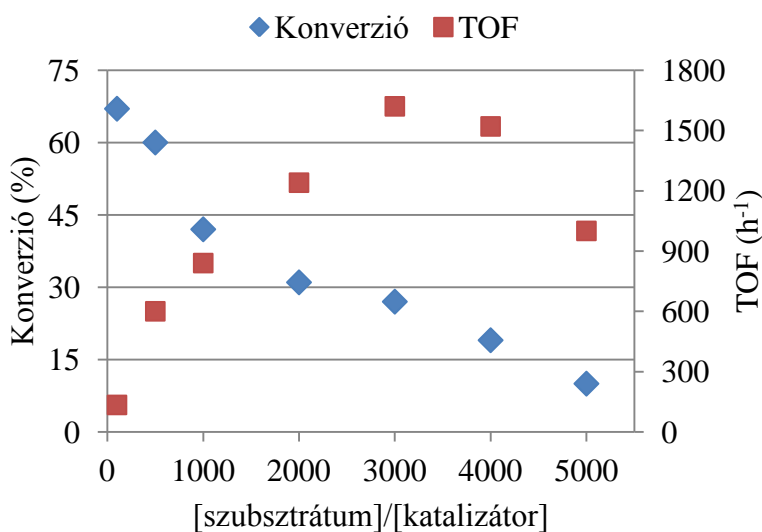


**28. ábra:** Jódbenzol és fenilacetilén kapcsolása a  $[\text{Et}_3\text{N}]/[\text{szubsztrátum}]$  arány függvényében

Reakciókörülmények:  $5 \cdot 10^{-6}$  mol  $[\text{Pd}(\text{BuHSS})]$ ,  $5 \cdot 10^{-4}$  mol jódbenzol,  $7,5 \cdot 10^{-4}$  mol fenilacetilén, 3 ml víz, 80 °C, 1 óra.

Ez azzal magyarázható, hogy a kapcsolási reakció során a bázis valószínűleg kettős szerepet tölt be: kvaterner ammóniumsót képez a melléktermékként képződő savval (HI) és a katalitikus ciklusban is fontos szerepet játszik a kapcsolás elősegítésével. Mivel a kvaterner ammóniumsó nem vesz részt a kapcsolási reakcióban, ezért a bázis mennyisége a reakció előrehaladtával folyamatosan csökken, ami a reakciósebesség csökkenését eredményezi. Ennek okán a reakciók kivitelezésekor bázisfelesleget kell alkalmazni, vagy az elreagált mennyiséget a reakció közben pótolni kell. Nyilvánvalóan az előbbi megoldás kivitelezése egyszerűbb, így én is ilyen módon jártam el. A fent említett  $[\text{bázis}]/[\text{szubsztrátum}]$  arány mellett, 1 óra reakcióidő alatt, 80 °C hőmérsékleten,  $100/1 = [\text{szubsztrátum}]/[\text{katalizátor}]$  aránynál a mért konverzió 93 %. Így további kísérleteim során négyszeres bázisfelesleget alkalmaztam.

Vizsgáltam a Sonogashira-kapcsolás sebességét a [szubsztrátum]/[katalizátor] arány függvényében is (29. ábra). Minthogy a kétfázisú rendszerben a vizes oldat jódbenzolra nézve telített, ezen arány növelését a katalizátor koncentrációjának csökkentésével értem el. A komplex koncentrációjának csökkentésével a konverzió természetesen csökkent, azonban a katalizátor adott körülmények között mutatott teljesítménye, vagyis az óránként katalitikus ciklusszám értéke egy maximum görbe szerint változott. Az alkalmazott körülmények között a legmagasabb TOF értéket  $3000/1 = [\text{szubsztrátum}]/[\text{katalizátor}]$  aránynál mértem, amely  $1620 \text{ h}^{-1}$ .



**29. ábra:** Jódbenzol és fenilacetilén kapcsolása a [szubsztrátum]/[katalizátor] arány függvényében

Reakciókörülmények:  $5 \cdot 10^{-4}$  mol jódbenzol,  $7,5 \cdot 10^{-4}$  mol fenilacetilén,  $2 \cdot 10^{-3}$  mol  $\text{Et}_3\text{N}$ , 3 ml víz,  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , 30 perc.

A kapcsolást elvégeztem  $\text{CuI}$  jelenlétében is. A reakciót  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  hőmérsékleten, 1 óra reakcióidővel,  $3000/1 = [\text{szubsztrátum}]/[\text{katalizátor}]$  és  $[\text{Cu}]/[\text{Pd}] = 2/1$  aránynál hajtottam végre. Elmondható, hogy a

reakcióelegyben jelenlévő Cu(I)-vegyület inhibálja a kapcsolást, mivel mindössze 0,5 % termék és 1 % butadiin melléktermék keletkezett. Gelman és Buchwald aril-kloridok és terminális acetilének kapcsolását végezték el, amikor hasonló jelenséget tapasztaltak [66]. Feltételezték, hogy esetükben az acetilén oligomerizációja játszódik le. Kísérleteim során ennek jelét nem tapasztaltam.

Gyakori, hogy a kapcsolási reakciók kivitelezése során akár 120-140 °C hőmérsékleten vizsgálják a különböző katalizátorok aktivitását. Így kíváncsi voltam arra, hogy az általam preparált katalizátorok aktivitása hogyan változik a hőmérséklet függvényében. Azt tapasztaltam, hogy a vizsgált tartományban a konverzió közel lineárisan nő a hőmérséklet emelésével (7. táblázat).

**7. táblázat:** Jódbenzol és fenilacetilén kapcsolása a hőmérséklet függvényében<sup>a</sup>

	Hőmérséklet (°C)	Reakcióidő (óra)	Konverzió (%)
1	40	10	58
2	40	1	14
3	60	1	40
4	80	1	51
5	100	1	63
6	120	1	73

<sup>a</sup>Reakciókörülmények:  $1,67 \cdot 10^{-7}$  mol [Pd(BuHSS)],  $5 \cdot 10^{-4}$  mol jódbenzol,  $7,5 \cdot 10^{-4}$  mol fenilacetilén,  $2 \cdot 10^{-3}$  mol Et<sub>3</sub>N, 3 ml víz, 80 °C, 1 óra.

A 120 °C hőmérsékleten elért óránkénti katalitikus ciklusszám  $2190 \text{ h}^{-1}$ . Az a tény, hogy a katalizátor még 40 °C hőmérsékleten is mutatott aktivitást, felkeltette érdeklődésemet és megvizsgáltam, hogy vajon hosszabb

reakcióidővel mennyivel nagyobb konverzió érhető el. A reakcióelegyet 10 óráig kevertetve 58 % átalakulást detektáltam. Ebből arra következtethetünk, hogy ugyan a reakció elvégezhető ilyen alacsony hőmérsékleten is, azonban ehhez a most alkalmazottnál hosszabb reakcióidőt vagy nagyobb katalizátor mennyiséget kell biztosítani. Ez a tény azonban mindenképpen hasznos lehet hőérzékeny szubsztrátumok kapcsolási reakciója esetén.

Mivel a katalizátor és a szubsztrátumok a reakcióelegy más-más fázisában helyezkednek el, ezért fázistranszfer katalizátor növelheti a reakciósebességet. Ennek okán megvizsgáltam a Sonogashira-kapcsolást különböző [SDS]/[katalizátor] arányoknál (8. táblázat).

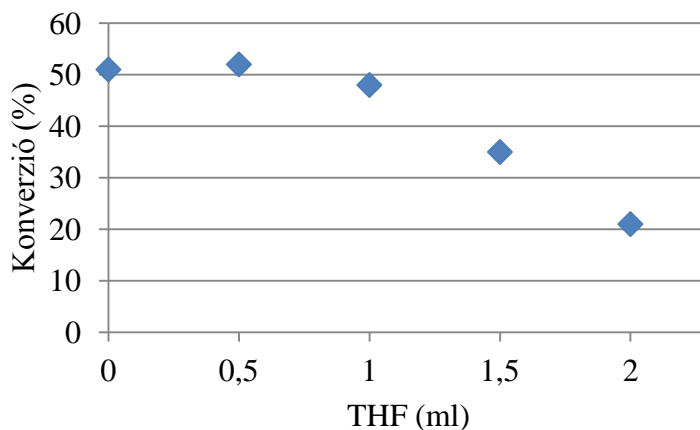
**8. táblázat:** Jódbenzol és fenilacetilén kapcsolása fázistranszfer katalizátor jelenlétében<sup>a</sup>

	[SDS]/[katalizátor]	Konverzió (%)
1	0	66
2	3	26
3	5	52
4	10	53
5	20	59
6	30	60
7	40	61
8	50	76
9	60	70
10	70	66

<sup>a</sup>Reakciókörülmények:  $1,67 \cdot 10^{-7}$  mol [Pd(BuHSS)],  $5 \cdot 10^{-4}$  mol jódbenzol,  $7,5 \cdot 10^{-4}$  mol fenilacetilén,  $2 \cdot 10^{-3}$  mol Et<sub>3</sub>N, 3 ml víz, 80 °C, 90 perc.

Alacsony SDS koncentrációnál a konverzió csökkent, azonban emelve a fázistranszfer katalizátor mennyiségét, a reakciósebesség nőtt. A konverzió  $50/1 = [\text{SDS}]/[\text{katalizátor}]$  aránynál a legmagasabb (76 %). Mivel a fázistranszfer katalizátor alkalmazása nem növelte jelentősen a reakciósebességet (SDS nélkül a konverzió 66 % volt), ezért további kísérleteim során nem alkalmaztam.

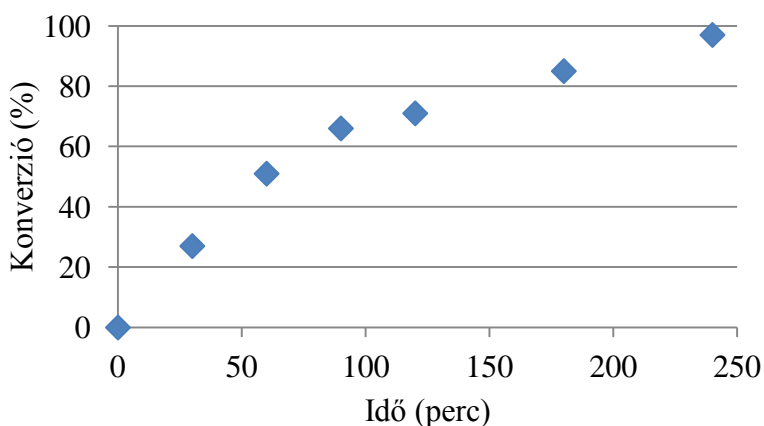
Más módon is elősegíthető a fázisok közötti érintkezés olyan oldószert használva, mely oldja a szerves komponenseket, valamint korlátlanul elegyedik a vízzel is. Ezért megvizsgáltam különböző víz-THF elegyekben a Sonogashira-kapcsolás lejátszódását (30. ábra). A reakciók során az oldószerek összterfoga minden esetben 3 ml volt. Kis mennyiségű szerves oldószer (500  $\mu\text{l}$ ) hozzáadása nem okozott változást a konverzióban, azonban  $2/1 = \text{víz}/\text{THF}$  arány alatt a katalizátor hatékonysága romlani kezdett, így egyre kisebb átalakulásokat mértem. Abban az esetben, amikor a THF aránya már  $2/3$  volt, a konverzió már az eredeti felére csökkent. Ezek alapján kijelenthető, hogy vízzel elegyedő szerves oldószer használata nem csak, hogy nem gyorsítja a Sonogashira-kapcsolást, de nagyobb mennyiségben még gátolja is azt. Az alkinek komplexkatalizált reakcióiban (pl. hidrogénezésben) gyakori jelenség a szubsztrátum inhibíció, amikor is az alkin a katalizátor fémkomplexszel nagyon stabilis komplexet képez, ezzel gátolva a katalitikusan aktív köztitermékek (pl. fém-hidridek) kialakulását. Elképzelhető, hogy a szerves oldószer hozzáadása olyan mértékben növeli az alkin koncentrációját a vizes fázisban, hogy ez esetben is hasonló inhibíciós hatás érvényesül.



**30. ábra:** Jódbenzol és fenilacetilén kapcsolása víz-THF elegyében

Reakciókörülmények:  $1,67 \cdot 10^{-7}$  mol [Pd(BuHSS)],  $5 \cdot 10^{-4}$  mol jódbenzol,  $7,5 \cdot 10^{-4}$  mol fenilacetilén,  $2 \cdot 10^{-3}$  mol  $\text{Et}_3\text{N}$ , 3 ml oldószer, 80 °C, 60 perc.

Eddigi kísérleteim alapján  $3000/1 = [\text{szubsztrátum}]/[\text{katalizátor}]$  arány mellett, 80 °C hőmérsékleten, fázistranszfer katalizátor és vízzel elegyedő szerves oldószer nélkül vizsgáltam a kapcsolási reakció időbeli lefutását. Azt tapasztaltam, hogy a reakció 4 óra alatt csaknem teljes mértékben lejátszódik (31. ábra).



**31. ábra:** Jódbenzol és fenilacetilén kapcsolása az idő függvényében

Reakciókörülmények:  $1,67 \cdot 10^{-7}$  mol [Pd(BuHSS)],  $5 \cdot 10^{-4}$  mol jódbenzol,  $7,5 \cdot 10^{-4}$  mol fenilacetilén,  $2 \cdot 10^{-3}$  mol  $\text{Et}_3\text{N}$ , 3 ml víz, 80 °C.

A vízdoldható katalizátor előnyeit kihasználva a [Pd(BuHSS)] komplex újrafelhasználhatóságát vizsgáltam négy cikluson keresztül (9. táblázat). A katalizátor aktivitása már az első ciklus után közel a felére csökkent, azonban az utolsó, negyedik ciklus végére az óránkénti katalitikus ciklusszám értéke még így is  $330 \text{ h}^{-1}$ . A konverziócsökkenés oka lehet a vizes fázisban felhalmozódó [Et<sub>3</sub>NH]I, mely a NaCl-hoz hasonló hatásással lehet, mint a redoxi izomerizációs reakciók során.

**9. táblázat:** Jódbenzol és fenilacetilén kapcsolása – recirkulációs kísérlet<sup>a</sup>

Ciklusszám	Konverzió (%)	TOF (h <sup>-1</sup> )
1	51	1530
2	27	810
3	20	600
4	11	330

<sup>a</sup>Reakciókörülmények:  $1,67 \cdot 10^{-7}$  mol [Pd(BuHSS)],  $5 \cdot 10^{-4}$  mol jódbenzol,  $7,5 \cdot 10^{-4}$  mol fenilacetilén,  $2 \cdot 10^{-3}$  mol Et<sub>3</sub>N, 3 ml víz, 80 °C, 1 óra.

Az általam előállított vízdoldható Pd(II)-szalán komplexek aktivitását a 10. táblázatban vettem össze. Azt tapasztaltam, hogy a [Pd(BuHSS)], [Pd(CyHSS)] és [Pd(dPhHSS)] katalizátorok aktivitása közel azonos Sonogashira kapcsolási reakcióban. Ezekről nem sokkal marad el hatékonyságban a [Pd(HSS)] komplex, azonban a [Pd(PhHSS)] katalizátor aktivitása már csak 60 % a legaktívabbnak bizonyult 1,2-diamino-ciklohexán híddal rendelkező komplexhez képest.

**10. táblázat:** Jódbenzol és fenilacetilén kapcsolása – Pd-szulfoszalán komplexek katalitikus aktivitásának összehasonlítása<sup>a</sup>

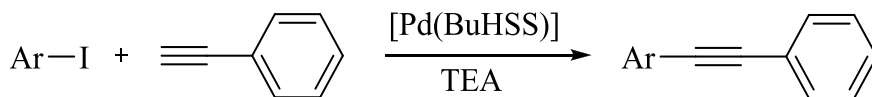
	Katalizátor	Konverzió (%)	TOF (h <sup>-1</sup> )
1	[Pd(HSS)]	46	1380
2	[Pd(BuHSS)]	51	1530
3	[Pd(CyHSS)]	55	1650
4	[Pd(PhHSS)]	33	990
5	[Pd(dPhHSS)]	54	1620

<sup>a</sup>Reakciókörülmények:  $1,67 \cdot 10^{-7}$  mol katalizátor,  $5 \cdot 10^{-4}$  mol jódbenzol,  $7,5 \cdot 10^{-4}$  mol fenilacetilén,  $2 \cdot 10^{-3}$  mol Et<sub>3</sub>N, 3 ml víz, 80 °C, 1 óra.

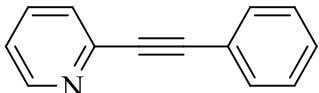
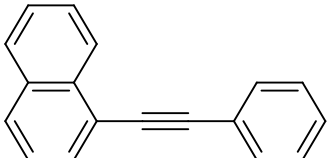
A modellkatalizátornak választott [Pd(BuHSS)] komplexszel optimalizált reakciókörülmények között különböző elektrongazdag és elektronszegény aril-jodidok kapcsolását végeztem el fenilacetilénnel a katalizátor aktivitásának széles körű felhasználhatóságának vizsgálatára (11. táblázat). Az előzetes várakozásoknak megfelelően az elektronszívó csoportot tartalmazó jódszármazékok kapcsolása során nőtt a reakciósebesség a jódbenzol esetében tapasztaltakhoz képest. Tankönyvi példa lehetne az 1-bróm-4-jódbenzol és az 1-jód-4-nitrobenzol kapcsolása fenilacetilénnel, ahol a reakciók 1 óra alatt kitűnő konverzió értékekkel játszódtak le, az óránkénti katalitikus ciklusszámok pedig rendre 2790 h<sup>-1</sup> és 2610 h<sup>-1</sup> voltak (11. táblázat, 4-5 kísérlet). Azonban abban az esetben, amikor többszörösen szubsztituált származékot kapcsoltam, mint amilyen például a 2,4-difluoro-jódbenzol vagy a pentafluoro-jódbenzol, azonos körülmények között a konverzió értékek csökkentek a jódbenzolhoz viszonyítva (11. táblázat, 6-7 kísérlet). Ebben az esetben valószínűleg sztérikus okokra vezethető vissza az aktivitás csökkenése. A pentafluoro-jódbenzol kapcsolását hosszabb reakcióidő mellett is elvégeztem, mely hatására a konverzió 42 %-ra nőtt

6 óra alatt. Melléktermékek képződését nem tapasztaltam (11. táblázat, 8 kísérlet).

**11. táblázat:** Aril-halogenidek kapcsolási reakciója fenilacetilénnel<sup>a</sup>



	Termék	Konverzió (%)
1		51
2		35
3		34
4		87
5		93
6		37
7		11
8		42 <sup>b</sup>
9		6

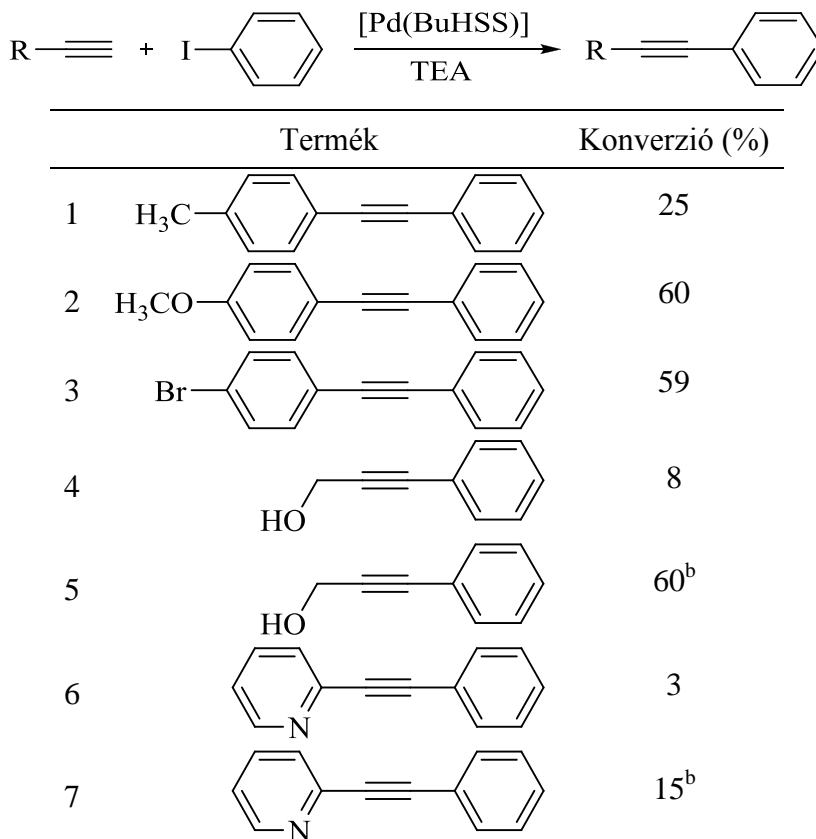
10		36 <sup>b</sup>
11		44

<sup>a</sup>Reakciókörülmények:  $1,67 \cdot 10^{-7}$  mol [Pd(BuHSS)],  $5 \cdot 10^{-4}$  mol aril-halogenid,  $7,5 \cdot 10^{-4}$  mol fenilacetilén,  $2 \cdot 10^{-3}$  mol Et<sub>3</sub>N, 3 ml víz, 80 °C, 1 óra. <sup>b</sup>6 óra.

Az elektronküldő csoportokat tartalmazó jódszármazékok kapcsolásakor, mint például az 1-jódanizol vagy az 1-jódanilin, csökkent a reakciósebesség (11. táblázat, 2-3 kísérlet). Hasonló eredményt kaptam, amikor 1-jódnaftalin kapcsolását végeztem el fenilacetilénnel (11. táblázat, 9 kísérlet). Az alkalmazott enyhe körülmények között 2-jódpiridin és fenilacetilén reakciója is elvégezhető ugyan, de 1 óra alatt csupán 6 %-os konverziót értem el. Hosszabb, 6 óra reakcióidő alatt ez 36 %-ra nőtt (11. táblázat, 9-11 kísérlet).

Az előzőekben leírtakhoz hasonlóan, különböző terminális acetilének kapcsolását is elvégeztem jódbenzollal (12. táblázat). A vízdoldható propargil-alkohol és jódbenzol reakciójában a fenilacetilénhez képest lényegesen kisebb konverziót értem el, csupán 8 %-ot. A reakcióidőt 6 órára növelve az átalakulás mértéke elérte a 60 %-ot (12. táblázat, 4-5 kísérlet). Meglepődve tapasztaltam, hogy a 4-etinil-toluol kapcsolása során is jelentősen elmaradt a konverzió a fenilacetilénhez viszonyítva (12. táblázat, 1 kísérlet). Azonban a 4-etinil-anizol, valamint az 1-bróm-4-etinilbenzol jódbenzollal végrehajtott kapcsolásában az előzetes várakozásomnak megfelelően azonos körülmények között megnőtt a reakció sebessége (12. táblázat, 2-3 kísérlet).

**12. táblázat:** Terminális acetilének kapcsolási reakciója jódbenzollal<sup>a</sup>



<sup>a</sup>Reakciókörülmények:  $1,67 \cdot 10^{-7}$  mol  $[Pd(BuHSS)]$ ,  $5 \cdot 10^{-4}$  mol jódbenzol,  $7,5 \cdot 10^{-4}$  mol terminális acetilén,  $2 \cdot 10^{-3}$  mol  $Et_3N$ , 3 ml víz, 80 °C, 1 óra. <sup>b</sup>6 óra.

A heteroatomot tartalmazó 4-etinil-piridin reakciója során nagyon kicsi, alig 3 %-os konverziót tudtam detektálni 1 óra reakcióidő alatt, mely 6 óra alatt 15 %-ra nőtt (12. táblázat, 6-7 kísérlet). Megemlítenéd továbbá, hogy az 1-brom-4-etinilbenzol reakciója során nem tapasztaltam olyan termék képződését, amelyben két acetilénzármarék kapcsolódna össze úgy, hogy egyik a halogén, másik az acetilén részlet felől (4-etinil-difenilacetilén).

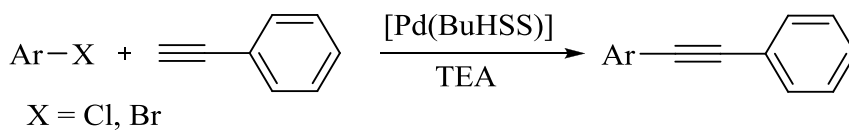
A 11. és 12. táblázat eredményeiből általánosan levonható konklúzió, hogy a halogénvegyület esetében az elektronküldő csoportok csökkentik, míg az elektronszívó csoportok növelik a reakciók sebességét azáltal, hogy

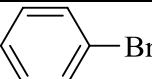
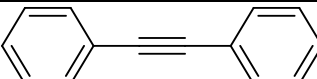
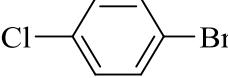
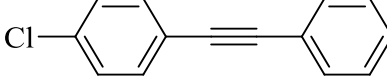
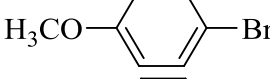
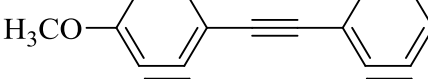
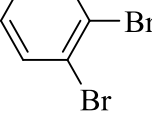
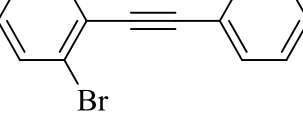
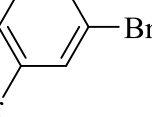
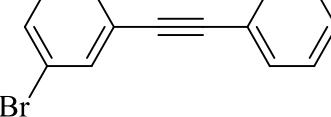

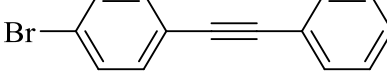
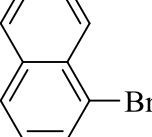
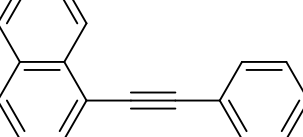
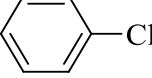
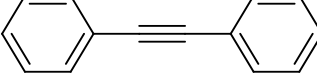
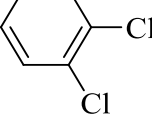
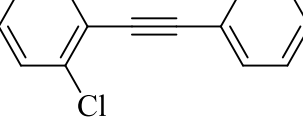
erősítik vagy gyengítik az aromás szénatom és a halogénatom közötti kötést. Ezen felül minden esetben jelentős mértékben csökkent a reakciósebesség (összevetve a modellreakcióként alkalmazott fenilacetilén és jódbenzol kapcsolásával) akkor, amikor valamelyik reakciópartner heteroatomot tartalmazott. Ezek közül nagyobb konverziót értem el abban az esetben, amikor a halogén szubsztituált, heteroatomot tartalmazó aromás vegyület kapcsolását végeztem el fenilacetilénnel.

Köztudott, hogy a bróm- és klórszármazékok kapcsolási reakciói nehezebben hajthatók végre. Ezért számos olyan halogén vegyület kapcsolását is vizsgáltam fenilacetilénnel, melyek a jód helyett brómot, vagy klórt tartalmaztak (13. táblázat). Általánosságban elmondható, hogy nagyobb [Pd(BuHSS)] katalizátor koncentráció alkalmazásával (0,5–1,0 mol%) ezek a reakciók is végrehajthatóak. A dibróm származékok kapcsolása során kitűnő konverzió értékeket értem el 20 óra reakcióidő alatt. Többszörös kapcsolat során keletkező termék képződését egyik reakció során sem tapasztaltam. Az orto-, meta- és parahelyzetben diszubsztituált brómvegyületek kapcsolásakor elért reakciósebességek között nincs számottevő különbség (13. táblázat, 4-6 kísérlet).

A brómbenzol fenilacetilénnel történő reakciója során, ugyanilyen körülmények között 64 %-os konverziót értem el (13. táblázat, 1 kísérlet). Mint ahogyan a jódszármazékok esetében is, a reakciósebesség csökkent 1-brómnaftalin és 4-brómanizol kapcsolása során, összevetve a brómbenzol – fenilacetilén rendszerrel (13. táblázat, 3, 7 kísérlet).

**13. táblázat:** Aril-bromidok és -kloridok kapcsolási reakciója  
fenilacetilénnel<sup>a</sup>



	Kiinduló aryl-halogenid	Termék	Konverzió (%)
1			64
2			66
3			46
4			86
5			89
6			85
7			16
8 <sup>b</sup>			22
9 <sup>b</sup>			69

<sup>a</sup>Reakciókörülmények:  $1,0 \cdot 10^{-6}$  mol [Pd(BuHSS)],  $5 \cdot 10^{-4}$  mol aril-halogenid,  $7,5 \cdot 10^{-4}$  mol fenilacetilén,  $2 \cdot 10^{-3}$  mol Et<sub>3</sub>N, 3 ml víz, 80 °C, 20 óra. <sup>b</sup> $5,0 \cdot 10^{-6}$  mol [Pd(BuHSS)].

Klórbenzol és fenilacetilén kapcsolása során tovább növeltem a katalizátor mennyiségét 1 mol%-ra, így 20 óra reakcióidő alatt 22 % konverziót értem el. Meglepő viszont, hogy az 1,2-diklórbenzol fenilacetilénnel való kapcsolása során a konverzió 69 %-ra nőtt, mely háromszoros sebességnövekedést jelent a monoszubsztituált klórszármazékkal szemben (13. táblázat, 8-9 kísérlet).

Eddigi eredményeim nem teszik lehetővé szilárd következtetések levonását a Pd(II)-szalán komplexkatalizált Sonogashira kapcsolási reakció mechanizmusára vonatkozóan. Az általánosan elfogadott mechanizmus nem használható fel egyszerűen ebben az esetben (11. ábra). A Pd(II)-ion Pd(0)-vá való redukcióját feltehetően a reakcióelegyben jelenlévő trietil-amin, vagy szerves bázis alkalmazása során az alkin szubsztrátum hajthatja végre. Ezen kívül legalább egy üres koordinációs hely kialakulása szükséges a koordinatívén telített Pd-szulfoszalán katalizátorból, mely, amint a redoxi izomerizációs reakciók esetében is, az egyik fenolát kar dekoordinációjával valósulhat meg.

### **3.5. Sonogashira-kapcsolás „zöld” megközelítéssel**

A vizes közegben végrehajtott kapcsolási reakciók előnyei mellett gyakori hátrány, hogy nagy katalizátor mennyiséget, segédoldószert és/vagy fázistranszfer katalizátort kell alkalmazni. A Sonogashira-reakció kivitelezése során néhány kivételtől eltekintve a hosszadalmas termékfeldolgozás és tisztítás a jellemző, leggyakrabban oszlopkromatográfiai technikát alkalmaznak. Ezekben az esetekben a termékek kinyerése céljából jellemzően szerves oldószerekkel történő extrakciót alkalmaznak. Ez valóban egyszerű és gyors módszer a katalizátorok aktivitásának felderítésére, azonban a

környezeti terhelés csökkentése érdekében kerülendő. Az alkalmazott szerves oldószer mennyiségét az extrakción túl növeli az oszlopkromatográfiás tisztítási lépés is.

A kapcsolási reakciók során gyakran használnak felesleget az egyik szubsztrátumból, mivel így a reakciósebesség növelhető és biztosítható az akár 100 %-os konverzió is. Sonogashira-reakció során az acetilénszármazékok mennyisége nagyobb a reakciópartnerhez képest, jellemzően 1,1–1,5x. Természetesen a közel 100 %-os konverzió csak abban az esetben lehetséges, ha nem játszódik le mellékreakció a kapcsolás során. Viszont ez előfordulhat, főként abban az esetben, amikor Cu(I)-kokatalizátort alkalmazunk, mivel az acetilénszármazékok homokapcsolása is lejátszódhat butadiin származékok képződésével.

Mindezek figyelembevételével egy olyan eljárás kidolgozására törekedtem, mellyel kiküszöbölhető a hosszas termékfeldolgozás és a szerves oldószerek alkalmazása. Első lépésben megvizsgáltam, hogy milyen mértékben csökkenti a reakciósebességet, ha a kapcsolás során nem alkalmazok acetilén felesleget (14. táblázat).

Korábbi méréseim során  $[\text{fenilacetilén}]/[\text{jódbenzol}] = 1,5/1$  arányt használtam. A 14. táblázatból látható, hogy az acetilén mennyiségének növelése a konverzió értékének emelkedését eredményezte és a legkisebb reakciósebességet  $[\text{fenilacetilén}]/[\text{jódbenzol}] = 1/1$  aránynál tapasztaltam. Ezért, hogy a sztöchiometrikus kapcsolások során 100 % konverziót érjek el, további kísérleteim során az eddigiekhez képest hosszabb reakcióidőt alkalmaztam, de ezeket nem optimalizáltam.

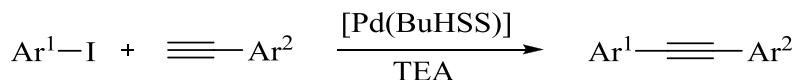
**14. táblázat:** Fenilacetilén mennyiségének hatása a reakciósebességre  
Sonogashira-kapcsolásban<sup>a</sup>

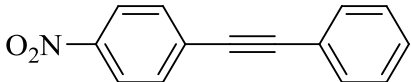
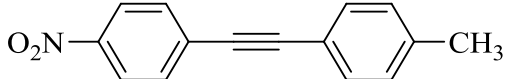
	[Fenilacetilén]/[jódbenzol] arány	Konverzió (%)
1	2/1	58
2	1,5/1	51
3	1/1	35

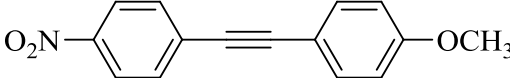
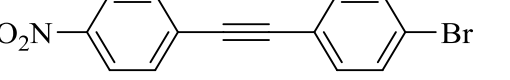
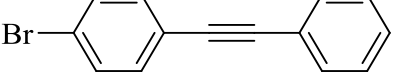
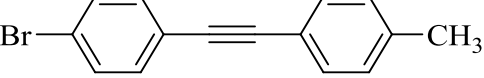
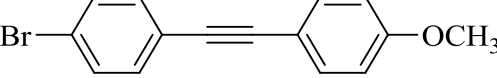
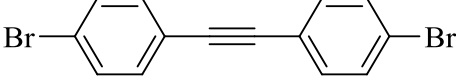
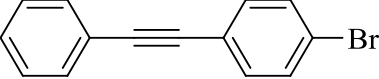
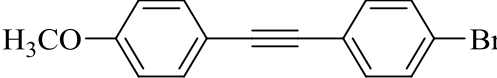
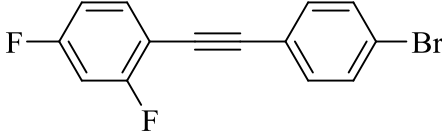
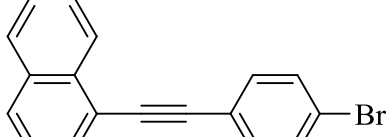
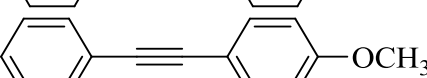
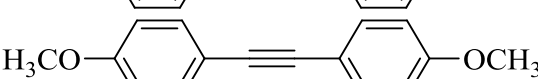
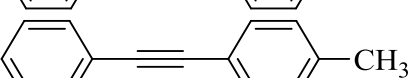
<sup>a</sup>Reakciókörülmények:  $1,67 \cdot 10^{-7}$  mol [Pd(BuHSS)],  $5 \cdot 10^{-4}$  mol jódbenzol,  $2 \cdot 10^{-3}$  mol Et<sub>3</sub>N, 3 ml víz, 80 °C, 1 óra.

A Pd(II)-szalán komplexek felhasználhatóságának felderítése céljából használt aril-jodidok és terminális acetilének (11. és 12. táblázat) különböző kombinációjával végeztem el további kísérleteimet. Acetilén felesleg nélkül, 3000/1 vagy 1000/1 = [szubsztrátum]/[katalizátor] arányt alkalmazva, 80 °C hőmérsékleten, TEA bázis jelenlétében számos difenilacetilén származékot állítottam elő kitűnő kitermeléssel (15. táblázat).

**15. táblázat:** Aril-jodidok és terminális-acetilének Sonogashira kapcsolási reakciója<sup>a</sup>



	Termék	Reakcióidő (óra)	Izolált kitermelés (%)
1		4	97
2		12	98

3		12	97
4		6	99
5		8	88
6		12	95
7		12	93
8		12	89
9		6	90
10		12	88
11		12	85 <sup>b</sup>
12		12	89 <sup>b</sup>
13		12	96 <sup>b</sup>
14		12	91 <sup>b</sup>
15		12	87 <sup>b</sup>

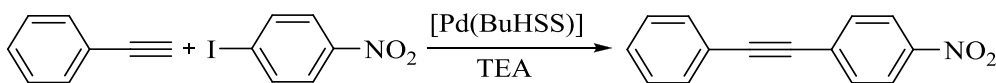
<sup>a</sup>Reakciókörülmények:  $3,34 \cdot 10^{-7}$  mol [Pd(BuHSS)],  $1 \cdot 10^{-4}$  mol aril-halogenid,  $1 \cdot 10^{-4}$  mol terminális acetilén,  $4 \cdot 10^{-3}$  mol Et<sub>3</sub>N, 3 ml víz, 80 °C. <sup>b</sup> $1 \cdot 10^{-6}$  mol [Pd(BuHSS)].

A reakcióelegyek feldolgozása során elengedhetetlennek bizonyult azok alapos hűtése. Ezt követően a megszilárdult termékek egyszerű szűréssel izolálhatóvá váltak, melyet vízzel átmosva analitikai tisztaságú

difenilacetilén származékokhoz jutottam. A termékek tisztaságát NMR spektroszkópiás és gázkromatográfias módszerrel is ellenőriztem.

A fent említett módszert alkalmazva is megpróbáltam a katalizátor oldatot több reakcióban felhasználni, kihasználva az egyszerű szűrési lépés előnyeit. A komplexek tesztelése során nyilvánvalóvá vált, hogy a recirkulációs lépések során a katalizátor aktivitása folyamatosan csökken. Ezt a problémát úgy küszöböltem ki, hogy minden lépést követően növeltem a reakcióidőt, így minden egyes recirkulációs lépést követően 100 %-os konverziót és kitűnő kitermelést értem el (16. táblázat).

**16. táblázat:** Recirkulációs kísérlet<sup>a</sup>



Ciklusszám	Reakcióidő (óra)	Izolált kitermelés (%)
1	4	97
2	12	93
3	36	98

<sup>a</sup>Reakciókörülmények:  $3,34 \cdot 10^{-7}$  mol [Pd(BuHSS)],  $1 \cdot 10^{-3}$  mol 1-jód-4-nitrobenzol,  $1 \cdot 10^{-3}$  mol fenilacetilén,  $4 \cdot 10^{-3}$  mol Et<sub>3</sub>N, 3 ml víz, 80 °C.

Modellreakcióként a fenilacetilén és 4-nitro-1-jódbenzol kapcsolását végeztem el trietilamin bázis jelenlétében, 80 °C hőmérsékleten. Az egyes lépések között a bázist visszapótoltam a rendszerbe. Az alkalmazott reakcióidőket nem optimalizáltam, hiszen a cél az volt, hogy ugyanazzal a katalizátor oldattal érjünk el egy újabb ciklusban ismételten közel 100 % konverziót és kitűnő kitermelést.

A Sonogashira kapcsolási reakció során alkalmazott trietil-amin is helyettesíthető kevésbé toxikus szervesetlen bázissal a katalitikus aktivitás

csökkenése árán. Ebből a célból a szerves bázisok közül a legmagasabb konverziót biztosító KOH-ot alkalmaztam további reakciókban (17. táblázat).

**17. táblázat:** Aril-jodidok és terminális acetilének Sonogashira kapcsolási reakciója<sup>a</sup>

$$\text{Ar}^1\text{-I} + \text{≡-Ar}^2 \xrightarrow[\text{KOH, SDS}]{[\text{Pd}(\text{BuHSS})]} \text{Ar}^1\text{-≡-Ar}^2$$

	Termék	Izolált kitermelés (%)
1		90
2		98
3		91
4		93
5		95
6		93

<sup>a</sup>Reakciókörülmények:  $1 \cdot 10^{-5}$  mol  $[\text{Pd}(\text{BuHSS})]$ ,  $1 \cdot 10^{-3}$  mol aril-halogenid,  $1 \cdot 10^{-3}$  mol terminális acetilén,  $4 \cdot 10^{-3}$  mol KOH,  $5 \cdot 10^{-5}$  mol SDS, 3 ml víz, 80 °C, 24 óra.

E bázis használata korábbi kísérleteimben kisebb reakciósebességet eredményezett, így a katalizátor mennyiségének emelésével (1 mol% Pd-komplex) kívántam ezt a csökkenést kompenzálni. Ilyen módon elvégezve a kísérleteket azt tapasztaltam, hogy még 24 óra reakcióidő alatt sem ment végbe a kapcsolás teljes mértékben. Ezen kívül a termékek olyannyira megszilárdultak a reakcióelegyben, hogy azok eltávolítása a mágneses keverőbotról szinte lehetetlennek bizonyult, csak szerves oldószerrel történő

oldás volt az egyetlen járható út. Ennek elkerülése érdekében felületaktív anyagot, SDS-t adtam a reakcióelegyekhez. Így a termékek szűrhetővé váltak, azonban a fázistranszfer katalizátor eltávolításának érdekében alapos vizes mosás vált szükségessé.

## 4. Anyag és módszer

### 4.1. Felhasznált anyagok, vegyszerek

A ligandumok és katalizátorok előállításához használt vegyszereket (diaminok, szalicil-aldehid,  $\text{NaBH}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2[\text{PdCl}_4]$ ) a Sigma–Aldrich, az oldószereket és az általános finomvegyszereket pedig a VWR Kft., valamint a Molar Kft. szállította. A katalitikus kísérletek során használt szubsztrátumokat (allil-alkoholok, terminális acetilének, aril-halogenidek), termék standardokat (telített alkoholok, ketonok, difenilacetilén származékok) és bázisokat a Sigma–Aldrich-től vásároltuk.

A hidrogénezési reakciókhoz alkalmazott hidrogén gáz (99,5 %) és az inert gázok (argon, nitrogén: 99,99 %) a Linde cég termékei voltak, felhasználásuk közvetlenül a palackból történt további tisztítás nélkül.

A vizes közegű reakciókhoz oldószerként desztillált vizet, illetve egyes esetekben 0,2 M koncentrációjú  $\text{Na}_3\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$  foszfát puffert alkalmaztam.

Az NMR mérésekhez 99,9 %-os deuterált oldószereket ( $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ,  $d^6$ -DMSO) használtam, melyeket a Cambridge Isotope Laboratories Inc. szállított.

### 4.2. Előállított vegyületek

#### 4.2.1. Szalének előállítása

A Schiff-bázis szalén ligandumok előállítását az irodalomban leírtaknak megfelelően végeztem [67]: 0,102 mol (10 ml) szalicilaldehydet oldottam 150 ml etanolban, majd lassan hozzácepegettem 0,051 mol

megfelelő diamint. Az oldatban kiváló terméket G4-es üvegszűrőn szűrtem, etanollal mostam és szárítottam. Az 1,2-diaminociklohexán *cisz*- (33 %) és *transz*- (67 %) változatának keverékét, valamint *mezo*-1,2-difenil-etiléndiamint használtam.

*N,N'*-bisz(szalicilidén)etiléndiamin.

Kitermelés: 10,12 g, 75 % (0,038 mol).  $^1\text{H}$  NMR ( $d^6$ -DMSO, 360 MHz,  $\delta$ ): 3,96 (s, 4H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ), 6,90 (q,  $J = 7,9$  Hz, 4H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 7,35 (t,  $J = 7,5$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 7,46 (d,  $J = 7,5$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 8,62 (s, 2H,  $\text{CH}=\text{N}$ ).

*N,N'*-bisz(szalicilidén)-1,4-butiléndiamin.

Kitermelés: 13,90 g, 92 % (0,047 mol).  $^1\text{H}$  NMR ( $d^6$ -DMSO, 360 MHz,  $\delta$ ): 1,73 (s, 4H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ), 3,66 (s, 4H,  $-\text{N}-\text{CH}_2-$ ), 6,90 (t,  $J = 8,3$  Hz, 4H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 7,35 (t,  $J = 7,7$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 7,44 (d,  $J = 7,9$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 8,58 (s, 2H,  $\text{CH}=\text{N}$ ).

*N,N'*-bisz(szalicilidén)-*o*-feniléndiamin.

Kitermelés: 13,10 g, 81 % (0,041 mol).  $^1\text{H}$  NMR ( $d^6$ -DMSO, 360 MHz,  $\delta$ ): 7,00 (t,  $J = 7,6$  Hz, 4H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 7,46 (m, 6H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 7,69 (d,  $J = 7,5$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 8,96 (s, 2H,  $\text{CH}=\text{N}$ ).

*N,N'*-bisz(szalicilidén)-1,2-ciklohexiléndiamin.

Kitermelés: 15,48 g, 94 % (0,048 mol).  $^1\text{H}$  NMR ( $d^6$ -DMSO, 360 MHz,  $\delta$ ): 1,48–1,93 (m, 10H,  $\text{CH}_{\text{gyűrű}}$ ), 6,87 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 7,36 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 8,50 (s, 1H,  $\text{CH}=\text{N}$ ), 8,59 (s, 1H,  $\text{CH}=\text{N}$ ).

*N,N'*-bisz(szalicilidén)-1,2-difenil-etiléndiamin.

A reakció során kiindulóanyagként 0,0376 mol (3,7 ml) szaliciladehidet és 0,0188 (4 g) *mezo*-1,2-difenil-etiléndiamint, oldószerként pedig 55 ml etanolt alkalmaztam. Kitermelés: 7,56 g, 96 % (0,018 mol).  $^1\text{H}$  NMR ( $d^6$ -DMSO, 360 MHz,  $\delta$ ): 5,10 (s, 2H, -CH-CH-), 6,89 (d,  $J = 8,1$  Hz, 4H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 7,26–7,36 (m, 12H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 8,47 (s, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 13,22 (s, 2H, CH=N).

#### 4.2.2. Szalánok előállítása

A hidrogénezett szalén ligandumok előállítását az irodalomban leírtaknak megfelelően végeztem [**4a**]. 0,038 mol Schiff-bázis ligandumot oldottam 150 ml diklórmétánban majd az elegyet 0 °C-ra hűtöttem. 0,038 mol (1,44 g) friss  $\text{NaBH}_4$ -et 10 ml metanolban oldottam majd néhány csepp 5 M-os KOH oldatot adtam hozzá és hozzácsepegtettem a kívánt szalén oldatához. Az elegy pH-ját 1 M koncentrációjú HCl oldattal 6-ra állítottam majd egy éjszakán át kevertettem. Ezután lepároltam a reakcióelegyről az oldószert, 150 ml vizet adtam a száraz anyaghoz és az így kapott oldat pH-ját 4-5 körülire állítottam 1 M koncentrációjú HCl oldattal. A terméket G4-es üvegszűrőn szűrtem, hideg vízzel és etanollal mostam, majd dietil-éterrel szárítottam.

*N,N'*-bisz(2-hidroxibenzil)-1,2-etándiamin.

Kitermelés: 10,14 g, 98 % (0,037 mol).  $^1\text{H}$  NMR ( $d^6$ -DMSO, 360 MHz,  $\delta$ ): 3,38 (s, 4H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ), 4,14 (s, 4H,  $\text{CH}_2-\text{NH}$ ), 6,87 (t,  $J = 7,0$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 7,02 (d,  $J = 7,8$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 7,21 (t,  $J = 7,6$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 7,46 (d,  $J = 6,7$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ).

*N,N'-bisz(2-hidroxibenzil)-1,4-butándiamin.*

A reakció során 0,017 mol (5,00 g) *N,N'*-bisz(szalicilidén)-1,4-butiléndiamint és 0,017 mol (0,65 g) friss NaBH<sub>4</sub>-et alkalmaztam, ennek megfelelően csökkentem az oldószerek mennyiségét: 70 ml diklórmétán, 5 ml metanol, 70 ml víz.

Kitermelés: 4,44 g, 87 % (0,015 mol). <sup>1</sup>H NMR (*d*<sup>6</sup>-DMSO, 360 MHz, δ): 1,75 (s, 4H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 2,92 (s, 4H, CH<sub>2</sub>-NH), 4,07 (s, 4H, CH<sub>2</sub>-NH), 6,86 (t, *J* = 7,5 Hz, 2H, CH<sub>arom</sub>), 7,00 (d, *J* = 8,1 Hz, 2H, CH<sub>arom</sub>), 7,26 (t, *J* = 7,9 Hz, 2H, CH<sub>arom</sub>), 7,43 (d, *J* = 7,5 Hz, 2H, CH<sub>arom</sub>).

*N,N'-bisz(2-hidroxibenzil)-o-feniléndiamin.*

A reakció során 0,0158 mol (5,00 g) *N,N'*-bisz(szalicilidén)-*o*-feniléndiamint és 0,0158 mol (0,60 g) friss NaBH<sub>4</sub>-et alkalmaztam, ennek megfelelően csökkentem az oldószerek mennyiségét: 65 ml diklórmétán, 4 ml metanol, 65 ml víz.

Kitermelés: 4,74 g, 95 % (0,015 mol). <sup>1</sup>H NMR (*d*<sup>6</sup>-DMSO, 360 MHz, δ): 4,51 (s, 4H, CH<sub>2</sub>-NH), 6,89 (q, *J*<sub>1</sub> = 5,5 Hz, *J*<sub>2</sub> = 7,2 Hz, 4H, CH<sub>arom</sub>), 7,20 (t, *J* = 5,5 Hz, 2H, CH<sub>arom</sub>), 7,27 (t, *J* = 7,0 Hz, 2H, CH<sub>arom</sub>), 7,38 (d, *J* = 7,3 Hz, 2H, CH<sub>arom</sub>), 7,44 (t, *J* = 7,9 Hz, 2H, CH<sub>arom</sub>).

*N,N'-bisz(2-hidroxibenzil)-1,2-ciklohexándiamin.*

A reakció során 0,018 mol (5,80 g) *N,N'*-bisz(szalicilidén)-1,2-ciklohexiléndiamint és 0,018 mol (0,68 g) friss NaBH<sub>4</sub>-et alkalmaztam, ennek megfelelően csökkentem az oldószerek mennyiségét: 70 ml diklórmétán, 5 ml metanol, 70 ml víz.

Kitermelés: 5,12 g, 83 % (0,015 mol). <sup>1</sup>H NMR (*d*<sup>6</sup>-DMSO, 360 MHz, δ): 1,23–1,76 (m, 10H, CH<sub>gyűrű</sub>), 4,08 (s, 4H, CH<sub>2</sub>-NH), 6,85 (t, *J* = 7,0 Hz, 2H,

$CH_{\text{arom}}$ ), 7,01 (d,  $J = 6,6$  Hz, 2H,  $CH_{\text{arom}}$ ), 7,22 (t,  $J = 7,5$  Hz, 2H,  $CH_{\text{arom}}$ ), 7,45 (d,  $J = 7,0$  Hz, 2H,  $CH_{\text{arom}}$ ).

*N,N'*-bisz(2-hidroxibenzil)-1,2-difenil-etándiamin.

A reakció során 0,0095 mol (4,00 g) *N,N'*-bisz(szalicilidén)-1,2-difenil-etiléndiamint és 0,0095 mol (0,36 g) friss  $\text{NaBH}_4$ -et alkalmaztam, ennek megfelelően csökkentem az oldószerek mennyiségét: 40 ml diklórmetán, 3 ml metanol, 40 ml víz.

Kitermelés: 3,82 g, 95 % (0,009 mol).  $^1\text{H}$  NMR ( $d^6$ -DMSO, 360 MHz,  $\delta$ ): 3,52 (dd,  $J_1 = 21,3$  Hz,  $J_2 = 14,4$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2\text{-NH}$ ), 4,07 (s, 4H,  $\text{-CH-CH-}$ ), 6,71 (m, 4H,  $CH_{\text{arom}}$ ), 6,95 (d,  $J = 6,1$  Hz, 2H,  $CH_{\text{arom}}$ ), 7,07 (t,  $J = 7,5$  Hz, 2H,  $CH_{\text{arom}}$ ), 7,27–7,36 (m, 10H,  $CH_{\text{arom}}$ ).

#### 4.2.3. Szulfonált terahidroszalén (szalán) ligandumok előállítása

*Figyelmeztetés: A direkt szulfonálást megfelelően szellőző fülke alatt, védőruházatban (savnak ellenálló kesztyű, védőszemüveg) kell elvégezni. Az óleum (füstölőgő kénsav) exoterm reakcióban hevesen reagál, erősen korrozív.*

1 ml cc. kénsav és 4 ml óleum elegyéhez, jeges hűtés mellett adagoltam 1 g szalán ligandumot, majd hagytam 30 percig keveredni az elegyet. Ezután ezt 20 ml előhűtött vízre öntöttem és az oldat pH-ját 5 M koncentrációjú nátrium-hidroxid oldattal 5-re állítottam. Egy éjszakán át hűtőben tároltam a reakcióelegyet, mialatt a fehér színű, szulfonált szalán ligandum kivált az oldatból. Ezt G4-es üvegszűrőn szűrtem, hideg vízzel mostam és dietil-éterrel szárítottam. Az így kapott vegyület a ligandum ikerionos szabad savi formája, mely kevésbé oldódik vízben. További

felhasználás során 5 M koncentrációjú nátrium-hidroxiddal a ligandum vizes oldatát pH = 7,5-re állítva annak nátrium sóját nyertem.

### *HSS*

Kitermelés: 524 mg, 33 % (1,21 mmol).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ , 360 MHz,  $\delta$ ): 2,67 (s, 4H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ), 3,58 (s, 4H,  $\text{CH}_2\text{-NH}$ ), 6,52 (d,  $J = 8,6$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 7,36 (dd,  $J_1 = 8,6$  Hz,  $J_2 = 2,1$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 7,41 (d,  $J = 2,1$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ , 90 MHz,  $\delta$ ): 168,72, 127,69, 126,80, 126,31, 126,18, 118,43, 48,69, 47,25. ESI-MS  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2$  ( $m/z$ ):  $[\text{M}-2\text{Na}+\text{H}]^-$  számított 431,059; mért 431,064. Elemanalízis  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (512,38 g/mol) vegyületre mért (számított) értékek (%): C, 37,55 (37,51); H, 4,68 (4,33); N, 5,48 (5,47); S, 13,23 (12,52).

### *BuHSS*

Kitermelés: 905 mg, 59 % (1,97 mmol).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ , 360 MHz,  $\delta$ ): 1,48 (s, 4H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ), 2,55 (s, 4H,  $\text{CH}_2\text{-NH}$ ), 3,59 (s, 4H,  $\text{CH}_2\text{-NH}$ ), 6,54 (d,  $J = 8,8$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 7,38 (d,  $J = 8,3$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 7,43 (s, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ , 90 MHz,  $\delta$ ): 168,80, 127,89, 126,27, 126,24, 118,4, 48,75, 48,03, 26,63. ESI-MS  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2$  ( $m/z$ ):  $[\text{M}-2\text{Na}+\text{H}]^-$  számított 459,090; mért 459,087. Elemanalízis  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$  (478,46 g/mol) vegyületre mért (számított) értékek (%): C, 45,46 (45,19); H, 5,33 (5,48); N, 6,17 (5,86); S, 13,39 (13,40).

### *PhHSS*

Kitermelés: 1431 mg, 95 % (2,97 mmol).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ , 360 MHz,  $\delta$ ): 4,22 (s, 4H,  $\text{CH}_2\text{-NH}$ ), 6,37–7,95 (m, 10H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ , 90 MHz,  $\delta$ ): 161,42, 137,02, 133,65, 130,38, 129,93, 127,14, 119,36, 118,59, 49,61. ESI-MS  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2$  ( $m/z$ ):  $[\text{M}-2\text{Na}+\text{H}]^-$  számított 479,058; mért

479,057. Elemanalízis  $C_{20}H_{18}Na_2N_2O_8S_2 \cdot 1,5 H_2O$  (551,48 g/mol) vegyületre mért (számított) értékek (%): C, 43,10 (43,56); H, 3,61 (3,84); N, 5,23 (5,08); S, 11,27 (11,63).

### *CyHSS*

Kitermelés: 480 mg, 32 % (0,99 mmol).  $^1H$  NMR ( $D_2O$ , 360 MHz,  $\delta$ ): 1,13 (m, 6H,  $CH_{gy\ddot{u}r\ddot{u}}$ ), 1,57 (m, 2H,  $CH_{gy\ddot{u}r\ddot{u}}$ ), 1,90 (m, 2H,  $CH_{gy\ddot{u}r\ddot{u}}$ ), 3,63 (s, 4H,  $CH_2-NH$ ), 6,54 (d,  $J = 8,3$  Hz, 2H,  $CH_{arom}$ ), 7,38 (d,  $J = 8,5$  Hz, 2H,  $CH_{arom}$ ), 7,45 (s, 2H,  $CH_{arom}$ ).  $^{13}C$  NMR ( $D_2O$ , 90 MHz,  $\delta$ ): 169,06, 128,01, 127,14, 126,30, 126,05, 118,50, 118,44, 46,47. ESI-MS  $C_{20}H_{24}Na_2N_2O_8S_2$  ( $m/z$ ):  $[M-2Na+H]^+$  számított 485,105; mért 485,105. Elemanalízis  $C_{20}H_{24}Na_2N_2O_8S_2 \cdot 5 H_2O$  (620,54 g/mol) vegyületre mért (számított) értékek (%): C, 38,88 (38,71); H, 5,59 (5,52); N, 4,43 (4,51); S, 10,66 (10,34).

### *dPhHSS*

Kitermelés: 404 mg, 30 % (0,71 mmol).  $^1H$  NMR ( $D_2O$ , 360 MHz,  $\delta$ ): 3,07 (dd,  $J = 13,1$  Hz, 2H,  $CH_2-NH$ ), 3,19 (dd,  $J = 13,1$  Hz, 2H,  $CH_2-NH$ ), 3,82 (s, 2H,  $-CH-CH-$ ), 6,35 (d,  $J = 8,1$  Hz, 2H,  $CH_{arom}$ ), 6,98 (s, 2H,  $CH_{arom}$ ), 6,28–7,42 (m, 12H,  $CH_{arom}$ ).  $^{13}C$  NMR ( $D_2O$ , 90 MHz,  $\delta$ ): 169,11, 139,37, 129,07, 128,24, 127,17, 127,10, 126,54, 126,20, 125,49, 118,26, 66,07, 46,24.  $C_{28}H_{26}Na_2N_2O_8S_2$  ( $m/z$ ):  $[M-2Na+H]^+$  számított 583,121; mért 583,121. Elemanalízis  $C_{28}H_{26}Na_2N_2O_8S_2 \cdot 1 H_2O$  (646,64 g/mol) vegyületre mért (számított) értékek (%): C, 51,74 (52,00); H, 4,59 (4,37); N, 4,10 (4,33); S, 10,11 (9,92).

#### 4.2.4. Vízoldható Pd(II)-szalán katalizátorok előállítás

0,24 mmol szalán ligandumot és 0,26 mmol  $(\text{NH}_4)_2[\text{PdCl}_4]$ -ot oldottam 4 ml vízben. Az oldat pH-ját 5 M koncentrációjú nátrium-hidroxid oldattal 7,5-re állítottam és 60 °C hőmérsékleten 10 órán át kevertetem. Ezt követően hűtöttem az oldatot és absz. etanolt (20 ml) adtam hozzá. A kivált szilárd anyagot G4-es üvegszűrőn szűrtem, absz. etanollal mostam és dietil-éterrel szárítottam.

##### *[Pd(HSS)]*

Kitermelés: 135 mg, 97 % (0,23 mmol).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ , 360 MHz,  $\delta$ ): 2,78 (d,  $J = 8,0$  Hz, 2H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ), 2,94 (d,  $J = 8,0$  Hz, 2H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ), 3,46 (d,  $J = 13,0$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{-NH}$ ), 4,15 (d,  $J = 13,2$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{-NH}$ ), 6,81 (d,  $J = 8,9$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 7,41 (s, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 7,45 (d,  $J = 9,2$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ , 90 MHz,  $\delta$ ): 165,14, 129,22, 128,10, 127,58, 123,59, 118,86, 53,15, 53,01. ESI-MS  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2\text{Pd}$  ( $m/z$ ):  $[\text{M}-2\text{Na}]^{2-}$  számított 266,970; mért 266,967. Elemanalízis  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2\text{Pd} \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  (778,83 g/mol) vegyületre mért (számított) értékek (%): C, 24,68 (24,68); H, 4,55 (4,92); N, 3,65 (3,60); S, 8,60 (8,23).

##### *In situ [Pd(HSS)]*

47,6 mg (0,1 mmol) HSS-t és 28,4 mg (0,1 mmol)  $(\text{NH}_4)_2[\text{PdCl}_4]$ -ot oldottam 10 ml vízben, majd a pH-t 5 M nátrium-hidroxid oldattal 7,5-re állítottam. Az oldatot 10 órán át 60 °C hőmérsékleten kevertetem. Idővel a barna oldat színe sárgára változott.  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  ( $\epsilon/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) = 256 (48500), 320 (21490).

*[Pd(BuHSS)]*

Kitermelés: 140 mg, 96 % (0,23 mmol).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ , 360 MHz,  $\delta$ ): 1,61 (m, 2H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ), 2,46 (m, 2H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ), 3,33 (d,  $J = 13,6$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{-NH}$ ), 4,13 (d,  $J = 13,6$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{-NH}$ ), 6,85 (d,  $J = 8,3$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 7,43 (s, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 7,52 (d,  $J = 7,9$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ , 90 MHz,  $\delta$ ): 164,60, 129,72, 128,03, 123,18, 118,38, 51,59, 51,47, 25,26. ESI-MS  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2\text{Pd}$  ( $m/z$ ):  $[\text{M}-2\text{Na}]^{2-}$  számított 280,986; mért 280,984. Elemanalízis  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2\text{Pd}\cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  (662,84 g/mol) vegyületre mért (számított) értékek (%): C, 32,78 (32,62); H, 3,80 (3,95); N, 4,18 (4,23); S, 9,76 (9,68).

*[Pd(PhHSS)]*

Kitermelés: 127 mg, 83 % (0,20 mmol).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ , 360 MHz,  $\delta$ ): 4,31 (s, 4H,  $\text{CH}_2\text{-NH}$ ), 6,38 (d,  $J = 6,1$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 6,45 (d,  $J = 6,2$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 6,74 (d,  $J = 8,3$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 7,40 (s, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 7,57 (d,  $J = 7,5$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ , 90 MHz,  $\delta$ ): 159,73, 142,11, 129,39, 128,20, 127,31, 125,93, 116,91, 115,04, 113,72, 51,62. ESI-MS  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2\text{Pd}$  ( $m/z$ ):  $[\text{M}-2\text{Na}-4\text{H}]^{2-}$  számított 288,954; mért 288,958. Elemanalízis  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2\text{Pd}\cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (640,86 g/mol) vegyületre mért (számított) értékek (%): C, 33,99 (33,73); H, 3,24 (3,15); N, 4,58 (4,37); S, 10,27 (10,01).

*[Pd(CyHSS)]*

Kitermelés: 135 mg, 89 % (0,21 mmol).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ , 360 MHz,  $\delta$ ): 1,12 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ -gyűrű), 1,65 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ -gyűrű), 2,39–2,71 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ -gyűrű), 3,63 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{-NH}$ ), 4,00 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{-NH}$ ), 5,55 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 6,83 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 7,47 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ , 90 MHz,  $\delta$ ): 157,55, 134,34, 128,04, 127,75, 115,89, 50,15, 45,65, 24,08. ESI-MS  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2\text{Pd}$

( $m/z$ ):  $[M-2Na]^{2-}$  számított 293,990; mért 293,990. Elemanalízis  $C_{20}H_{22}Na_2N_2O_8S_2Pd \cdot 6 H_2O$  (742,94 g/mol) vegyületre mért (számított) értékek (%): C, 32,08 (32,33); H, 4,51 (4,61); N, 3,84 (3,77); S, 8,60 (8,63).

#### *[Pd(dPhHSS)]*

Kitermelés: 140 mg, 79 % (0,19 mmol).  $^1H$  NMR ( $D_2O$ , 360 MHz,  $\delta$ ): 3,83 (s, 4H,  $CH_2-NH$ ), 4,46 (s, 2H,  $CH-CH$ ), 6,92-7,29 (m, 10H,  $CH_{arom}$ ), 7,49-7,63 (m, 6H,  $CH_{arom}$ ).  $^{13}C$  NMR ( $D_2O$ , 90 MHz,  $\delta$ ): 160,76, 141,24, 139,32, 131,85, 129,50, 127,88, 127,09, 124,65, 116,91, 58,19, 46,52. ESI-MS  $C_{28}H_{24}Na_2N_2O_8S_2Pd$  ( $m/z$ ):  $[M-2Na]^{2-}$  számított 343,001; mért 342,992. Elemanalízis:  $C_{28}H_{24}Na_2N_2O_8S_2Pd \cdot 1 H_2O$  (751,04 g/mol) vegyületre mért (számított) értékek (%): C, 44,93 (44,78); H, 4,10 (3,49); N, 3,59 (3,73); S, 8,46 (8,54).

### **4.3. Kísérleti módszerek**

#### *Allil-alkoholok hidrogénezése és redoxi izomerizációja*

A hidrogénezési kísérleteket az erre a célra kialakított nyomásálló üvegreaktorokban végeztem el. A reaktor speciális feltétellel van ellátva, amelyen nyomásmérő, tűszelepes gázbevezető és beadagolást illetve mintavételt elősegítő szilikon szeptum található. Biztonsági okokból a reaktorra dróthálót húztam a reakciók kivitelezése során.

A reakciók végrehajtása során először nyomásálló üvegcsőbe bemértem a katalizátort ( $0,625 \cdot 10^{-5}$ – $0,83 \cdot 10^{-7}$  mol) vizes oldatát (100 – 125  $\mu$ l), 3 ml megfelelő pH-ra állított 0,2 M-os foszfát puffer oldatot és  $2,5 \cdot 10^{-4}$  mol allil-alkoholt. Az üvegcövet behelyeztem a feltétbe és oxigénmentesítettem. Ezután a megfelelő nyomású (1–9 bar) hidrogéngázzal

töltöttem fel. A reakció lefolyása alatt a reaktort a kívánt hőmérsékleten termosztáltam kevertetés mellett, majd ennek végén szobahőmérsékletre hűtöttem. A túlnyomás megszüntetése után a termékelegyet 1 ml kloroformmal extraháltam, ezt magnézium-szulfáton szárítottam és gázkromatográfiásan elemeztem. Azokban az esetekben, amikor vízoldható allil-alkoholt alkalmaztam szubsztrátumként, a konverziót  $^1\text{H}$  NMR spektroszkópiás módszerrel határoztam meg. A recirkulációs kísérletek során a katalizátort tartalmazó vizes fázist használtam fel a következő reakcióban. A kísérletek reprodukálhatóságát minden esetben több párhuzamos reakcióval ellenőriztem.

#### *Sonogashira kapcsolási reakció*

A kísérletek során az erre a célra kialakított 25 ml térfogatú Schlenk-edényhez hasonló üvegedényeket használtam, melyek termosztálhatók és gumidugóval egyszerűen zárhatók.

#### *„A” módszer*

Az üvegedénybe bemértem a katalizátor ( $5 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-7}$  mol) vizes oldatát (100  $\mu\text{l}$ –3 ml), ezt desztillált vízzel 3 ml-re egészítettem ki, majd hozzáadtam  $5 \cdot 10^{-4}$  mol aril-halogenidet,  $7,5 \cdot 10^{-4}$  mol terminális acetilént és a szükséges mennyiségű bázist ( $5 \cdot 10^{-4}$ – $3 \cdot 10^{-3}$  mol). Az edényt gumidugóval lezártam, majd a megfelelő hőmérsékleten termosztáltam és kevertetem az elegyet a reakció teljes időtartama alatt. Ennek végén szobahőmérsékletre hűtöttem a reakcióelegyet és 1 ml kloroformmal extraháltam, majd azt magnézium-szulfáton szárítottam és gázkromatográfiásan elemeztem. A recirkulációs kísérletek során a katalizátort tartalmazó vizes fázist használtam fel a következő reakcióban. A reakciók reprodukálhatóságát minden esetben ellenőriztem.

### *„B” módszer*

Az üvegedénybe bemértem a katalizátor ( $1 \cdot 10^{-6}$ – $3,34 \cdot 10^{-7}$  mol) vizes oldatát (100  $\mu$ l–3 ml), ezt desztillált vízzel 3 ml-re egészítettem ki, majd hozzáadtam az  $1 \cdot 10^{-3}$  mol aril-halogenidet, ekvivalens mennyiségű terminális acetilént és  $4 \cdot 10^{-3}$  mol bázist. Az edényt gumidugóval lezártam, majd a megfelelő hőmérsékleten termosztáltam és kevertettem az elegyet a reakció alatt. Ennek végén lehűtöttem a reakcióelegyet, a szilárd terméket vízzel mostam, majd a tömegállandóság beálltáig szárítottam. A kitermelést az elméletileg várt és a képződött vegyület tömege alapján állapítottam meg, tisztaságát  $^1\text{H}$  NMR spektroszkópiás módszerrel és gázkromatográfiásan is ellenőriztem. A recirkulációs kísérletek során a katalizátort tartalmazó vizes fázist használtam a következő reakcióban. A reakciók reprodukálhatóságát minden esetben párhuzamos reakciókkal ellenőriztem.

### *Termékek mennyiségének és minőségének meghatározása*

A gázkromatográfiás analízishez lángionizációs (FID) detektorral és automata mintaadagolóval ellátott Agilent 7890A típusú gázkromatográfot használtam. A vivőgáz nitrogénje és a FID működéséhez szükséges hidrogén gáz helyben került előállításra nitrogén és hidrogén generátorokból. Az elválasztáshoz HP-5 típusú, 30 m x 0,32 mm x 0,25  $\mu$ m kapilláris kolonnát alkalmaztam. A kiinduló anyag(ok) és termék(ek) elválasztását hőmérsékletprogrammal végeztem, mely biztosította a vegyületek alapvonalon történő elválását. A detektálási hőmérséklet 250 °C. Az injektált minta térfogata 1  $\mu$ l volt. A konverziót a termék(ek) és a kiindulási anyag csúcs alatti területéből számítottam belső standard (dekán) használata mellett. Az acetilén felesleggel végzett Sonogashira-reakciók során az aril-halogenid szubsztrátumra számoltam a konverziót. A kapcsolások során kinyert termékek tisztaságát gázkromatográfiásan ellenőriztem. A minta előkészítés a

következő: 5 mg anyagot oldottam 1 ml kloroformban, ebből 1  $\mu$ l-t injektáltam autosampler segítségével.

A vízdoldható allil-alkoholok esetében  $^1\text{H}$  NMR spektroszkópiás módszert használtam a konverzió megállapítására. A reakcióelegyből 0,3 ml térfogatú mintát vettem, majd 0,5 ml-re egészítettem ki  $\text{D}_2\text{O}$ -val. A konverziót az egyes jelekhez tartozó integrálarányokból számítottam ki. A Sonogashira-kapcsolás során preparált vegyületek szerkezetét  $^1\text{H}$  NMR spektroszkópiás módszerrel is meghatároztam. Oldószerként 0,5 ml  $\text{d}^6$ -DMSO-t használtam, melyben 5 mg anyagot oldottam fel.

#### *A ligandumok és komplexek szerkezetmeghatározása*

A  $^1\text{H}$  és  $^{13}\text{C}$  NMR spektroszkópiás méréseket szobahőmérsékleten végeztem. A  $^1\text{H}$  NMR mérések kivitelezéséhez Bruker Avance 360 készüléket használtam tetrametil-szilánt alkalmazva standardként. Az ESI-MS spektrumokat Bruker micrOTOFQ ESI-TOF tömegspektrométer segítségével vette fel Dr. Nagy Lajos a DE Alkalmazott Kémiai Tanszéken. Az elemanalíziseket Dr. Kiss Attila (DE Szerves Kémiai Tanszék) végezte Elementar varioMicro cube (CHNS) készülékkel. A röntgenkristallográfiás méréseket Bruker–Nonius gyártmányú, MACH3 típusú négykörös egykristály diffraktométeren végezte Dr. Bényei Attila (DE Fizikai Kémia Tanszék),  $\text{Mo K}\alpha$  sugárzással,  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ,  $\omega$ - módszerrel. A szerkezeteket a SIR-92 szoftver [68a] segítségével oldotta meg és az  $F^2$  értékek felhasználásával a SHELX-97 [68b] programmal finomította Dr. Udvardy Antal (DE Fizikai Kémia Tanszék) közreműködésével. Az ábrákat a WINGX-97 csomag [68c] és a Mercury program felhasználásával készítették.

### *Kvantumkémiai számítások*

A sűrűségfunkcionál-elmélet (DFT: Density Functional Theory) módszerét, azon belül is a B3LYP [69a,b] és M062X [70] kicserélődési-korrelációs funkcionálokat, valamint a B2PLYP [71] dupla hibrid funkcionált alkalmazta Dr. Purgel Mihály (DE Fizikai Kémia Tanszék).

Számításai során az atomi pályák báziskifejtésére különböző báziskészleteket használt: 6-31G(d) és 6-311+G(d,p) [72a-c]. A palládiumatomra az alábbi ECP (Effective Core Potencial) törzselektron-potenciálokat alkalmazta: LanL2DZ [73a-b], the SDD [74] and the CRENB [75].

A stacionárius pontok jellegéről normálkoordináta analízis segítségével győződött meg: az energiaminimumok összes rezgési frekvenciája pozitív, míg az átmeneti állapotok egy imaginárius frekvenciával rendelkeznek.

Számításaiban első közelítésben gázfázisú geometriaoptimalást végzett. Az oldószerhatás figyelembevételét a legegyszerűbb módon, a PCM (Polarizable Continuum Model) segítségével oldotta meg [76]. A szerkezeteket ekkor nem optimalta, csupán ún. „single point” energiaszámításokat végzett.

A kvantumkémiai számításokat a Gaussian 09 programcsomaggal [77] a NIIF által üzemeltetett szuperszámítógép klaszter-rendszer szerver gépein végezte el.

## 5. Összefoglaló

A reakciók során használt oldószereknek nem csupán a különböző kémiai folyamatok környezeti terhelésében van kulcsszerepük, de azok ára, biztonságos kezelhetősége is fontos kérdés. Mivel a víz nem toxikus, sem gyúlékony, ezért használatával biztonságosabban kivitelezhető és olcsóbb reakciók valósíthatók meg. Számos esetben a termékek egyszerű extrakcióval kinyerhetők a reakcióelegyből, míg a vízzeloldható katalizátort tartalmazó vizes fázist akár újabb reakcióban is felhasználhatjuk.

A szalén ligandum (szalicilaldehidből és etilén-diaminból képzett kettős Schiff-bázisa) átmenetifém komplexei fontos szerepet játszanak mind a homogén, mind a heterogén katalízisben. Ezen ligandumok és komplexeik használatát nehezíti, hogy vizes közegben hidrolizálnak. A szalének C=N kettős kötését hidrogénezve amin típusú vegyületekhez jutunk (szalán vagy tetrahidroszalén), melyek vizes oldatbeli stabilitása jelentősen nagyobb. Ennek ellenére a szalán ligandumok átmenetifém komplexeinek vizes közegű katalízisben való alkalmazására viszonylag kevés példát találni az irodalomban. Ezért azzal a céllal, hogy a szalán típusú komplexek vizes közegű fémorganikus katalitikus felhasználását bővítsem, öt vízzeloldható szulfonált szalán ligandumot és azok Pd(II)-komplexeit szintetizáltam és jellemeztem.

A hidrogénezett szulfoszalán (HSS) az irodalomban már ismert volt, azonban az ott leírt előállításától eltérően a tetrahidroszalén ligandum szulfonálásával állítottam elő a HSS-t, amely szintézisút összességében egy egyszerűbb és nagyobb összkitermelést biztosító módszer. Ugyanezzel a módszerrel további négy új szalán típusú ligandumot szintetizáltam, melyek a diamin hidban különböztek egymástól: BuHSS – 1,4-butándiil; CyHSS – 1,2-ciklohexadiil; PhHSS – 1,2-benzoldiil; dPhHSS – 1,2-difenil-1,2-etándiil.

Ezeket a ligandumokat NMR spektroszkópiával, valamint ESI-MS spektrometriával és elemanalízissel jellemeztem, továbbá kettőnek a szerkezetét is sikerült meghatároznom egykristály röntgendiffrakcióval. A különböző szulfoszalánok Pd(II)-komplexeit  $(\text{NH}_4)_2[\text{PdCl}_4]$  és ligandumok vizes oldatának reakciójával állítottam elő, melyet etanol hozzáadásával nyertem ki. Ezen vegyületek mindegyike jól oldódik vízben és DMSO-ban, de apoláris oldószerekben egyáltalán nem. A Pd(II)-szalánok vizes oldatai levegőn stabilisak és hosszú ideig (hónapokig) eltárolhatóak a katalitikus aktivitás csökkenése nélkül.

Az allil-alkoholok redoxi izomerizációja intenzíven kutatott, szintetikus szempontból is jelentős folyamat. Részlépése az allil-alkoholok hidrogénezésének, amikor is az alkohol első lépésben izomerizációval ketonná vagy aldehiddé alakul, majd a következőben a karbonil csoport hidrogénezésével a telített alkoholt nyerjük.

Az előállított  $[\text{Pd}(\text{HSS})]$  katalizátort *in situ* és izolált formában is használtam allil-alkohol származékok hidrogénezési/redoxi izomerizációs reakcióiban. Mindkét forma aktív katalizátornak bizonyult ebben a folyamatban. Fontos megjegyezni, hogy hidrogén távollétében nem volt átalakulás, de a hidrogénnyomás emelésével a konverzió is folyamatosan nőtt. Eredményeim alapján az alk-1-én-3-olok szénatom számának növekedése gyorsabb reakciót eredményez. Ennek megfelelően a méréseim nagy részében okt-1-én-3-olt használtam. Megjegyzendő, hogy ez a vegyület rosszul oldódik vízben, így azok kétfázisú reakciók voltak. A szilárd formában preparált  $[\text{Pd}(\text{HSS})]$  lényegesen nagyobb katalitikus aktivitással bír, mint az *in situ* katalizátor. A különbség okát tovább nem vizsgáltam, de nagy valószínűséggel kijelenthető, hogy jó koordinálódó ligandumok – például a kloridion – könnyedén elfoglalhatják a palládium üres koordinációs helyeit, ezzel inhibálva a reakciót.

Hidrogén atmoszférában a [Pd(HSS)] a redoxi izomerizációs reakción felül az allil-alkohol C=C kettős kötésének, valamint az izomerizált keton vagy aldehid C=O kettős kötésének hidrogénezési reakcióját is katalizálja. Az általam alkalmazott körülmények között a telített alkohol képződése volt a meghatározó reakció. A pH = 6,05 esetén végezve a kísérleteket a reakcióelegyben az oktán-3-on aránya megközelítőleg 20 % volt, ami azt mutatja, hogy a [Pd(HSS)] jobb katalizátora a hidrogénezésnek, mint a redoxi izomerizációnak.

A kétfázisú reakciók előnye, hogy a termék izolálása egyszerű, mindemellett a katalizátor oldata is újrahasználható fázisszeparációt követően. A [Pd(HSS)] katalizátor újrafelhasználhatóságára irányuló kísérleteim azt mutatták, hogy a komplex aktivitása az első felhasználást követően jelentősen csökken, majd a következő ciklusok során egyre kevésbé, de folyamatosan veszít hatékonyságából. Az ötödik felhasználást követően mért aktivitás az eredeti 40 %-a. Érdekes tapasztalat, hogy az első körben a hidrogénezett termék dominál a reakcióelegyben, azonban a következő ciklusokban a hidrogénezett/redoxi izomerizált termékek arány közel 1.

A legtöbb ismert katalizátor Ru-, Rh-, Ir- vagy Fe-átmenetifémet tartalmaz és csak ritkán találkozni Pd-tartalmú komplexszel ilyen reakciókban. Ezért is jelentős eredmény, hogy a [Pd(HSS)] okt-1-én-3-ol hidrogénezési és redoxi izomerizációs reakciójában relatíve enyhe körülmények között (9 bar H<sub>2</sub>, 80 °C) kimagaslóan nagy aktivitást mutatott (TOF = 1980 h<sup>-1</sup>). Ezek alapján elmondható, hogy a legtöbb eddig előállított Rh- és Ru-katalizátornál nagyobb a hatékonysága és kivételesen magas más palládium komplexekéhez képest.

További kísérleteket végeztem a többi Pd(II)-szalán típusú katalizátorral is. Az előállított komplexek közül a [Pd(PhHSS)] mutatta a

legnagyobb aktivitást allil-alkoholok hidrogénezési és redoxi izomerizációs reakciójában.

A Sonogashira keresztkapcsolási reakció az egyik legjobban alkalmazható technika  $C(sp)-C(sp^2)$  kötések kialakítására. Használható számos vegyület pl. gyógyszerhatóanyagok, heterociklusok, természetes anyagok, ionos folyadékok és polimerek előállítására is. A reakció tanulmányozásához jódbenzol és fenilacetilén vizes közegű kapcsolását választottam modellként, melyhez a  $[Pd(BuHSS)]$  komplexet használtam katalizátorként. Vizsgáltam a szerves és szervetlen bázisok, a hőmérséklet, a katalizátor mennyiség, a reakcióidő, vízzel elegyedő szerves oldószer, fázistranszfer katalizátor és Cu-kokatalizátor hatását a reakciósebességre. Optimalizált reakciókörülmények között ( $80\text{ }^\circ\text{C}$ , TEA bázis, 0,03 mol% katalizátor, 1 óra reakcióidő, aerob körülmények) összehasonlítottam az általam preparált katalizátorok aktivitását ( $TOF = 990-1650\text{ h}^{-1}$ ). A legnagyobb hatékonyságot a  $[Pd(dPhHSS)]$  komplex mutatta.

A Pd-szalan komplexek felhasználhatóságának felderítése érdekében különböző elektronküldő vagy elektronszívó csoportot tartalmazó aril-halogenidek és terminális alkinek kapcsolását hajtottam végre. Előzetes várakozásomnak megfelelően azok az aril-jodidok, melyek elektronszívó csoportot tartalmaztak, nagyobb reakciósebesség mellett kapcsoltak, mint az elektronküldő csoportot tartalmazóak. Eredményeim alapján aril-bromidok és -jodidok is kapcsolási reakcióba vihetőek nagyobb mennyiségű Pd(II)-szalan katalizátor használatával (0,5–1,0 mol%).

Vitán felül az a legnagyobb előnye a vízben kivitelezett keresztkapcsolási reakcióknak, hogy a szilárd formában kiváló termék könnyen elválasztható a katalizátor oldatától. Ennek ellenére kevés példa található erre vonatkozóan az irodalomban. A katalizátor tesztelésére használt vegyületekkel végeztem el tisztán vizes közegben a Sonogashira-reakciót.

Hosszabb reakcióidők (4–16 óra) alkalmazása mellett, TEA bázis, valamint ekvivalens mennyiségű aril-jodid és terminális acetilén használatával 15 kapcsolt terméket preparáltam jó, illetve kitűnő kitermeléssel, csupán egyszerű szűréssel. Minthogy maga a TEA is toxikus szerves folyadék, mondhatnánk, hogy a tisztán vizes közeg alkalmazása ilyen módon nem akkora értékű. Ezért ezeket a kísérleteket KOH bázis használatával is megismételtem. Emelt katalizátor mennyiséggel (1 mol%) és hosszabb reakcióidő (24 óra) alatt azonban a reakciók nem mentek végbe teljesen. Mindemellett a termékek a mágneses keverőbotra keményedtek, ahonnan csak nehezen voltak eltávolíthatóak. Ezért fázistranszfer katalizátort (SDS) adtam a reakcióelegyekhez, mellyel 6 kapcsolt terméket állítottam elő jó kitermeléssel. Alapos vizes mosás után a termékeket így is nagy tisztasággal lehetett kinyerni.

Végeredményben doktori munkám igazolta, hogy a vízóldható tetrahidroszalén (szalán) típusú ligandumok Pd-komplexei sokoldalú katalitikus tulajdonságokat mutatnak. További vizsgálatuk – különösen a szén–szén kapcsolások terén – feltétlenül indokolt, érdekes és hasznos eredményeket ígér.

## 6. Summary

Solvents have a key influence on the environmental impact of chemical processes and also affect cost, safety, and health issues. Since water is non-toxic and non-flammable, its application results in safer and cheaper processes. In many cases the products can be isolated from the reaction mixture by extraction while the water-soluble catalyst can be reused in the aqueous phase.

Transition metal complexes of salen (double Schiff-base of ethylenediamine and salicylaldehyde) play important role as homogeneous and heterogenized catalysts. Use of these ligands and their complexes in aqueous catalysis is hindered by their propensity to hydrolysis. Hydrogenation of the salen C=N bonds results in amines (salans or tetrahydrosalens) with much higher stability in aqueous solutions. The possibilities offered by the use of transition metal complexes with salan ligands in aqueous organometallic catalysis are still largely unexplored. Therefore, with the aim of extending the use of salan complexes in aqueous organometallic catalysis, I have synthesized and characterized five water-soluble sulfonated salan ligands and their Pd(II)-complexes.

Hydrogenated sulfosalan (HSS) has already been reported in the literature. I have followed a different route by direct sulfonation of tetrahydrosalen, which is simpler and results in a higher overall yield of the ligand than the already reported method in literature. With this modified procedure I have synthesized four new salan type ligands which differ in the amine bridge: BuHSS – 1,4-butanediyl; CyHSS – 1,2-cyclohexanediyl; PhHSS – 1,2-benzenediyl; dPhHSS – 1,2-diphenyl-1,2-ethanediyl. These ligands were characterized by NMR spectroscopy, ESI-MS spectrometry,

elemental analysis and the solid-state structures of two of these compounds were determined.

Pd(II)-complexes of sulfosalan ligands were obtained by prolonged reaction of  $(\text{NH}_4)_2[\text{PdCl}_4]$  in aqueous solution followed by precipitation with ethanol. These compounds are well soluble in water and in DMSO but are insoluble in apolar organic solvents. Aqueous solutions of Pd(II)-salans are stable in the presence air and can be stored for long periods (months).

Redox isomerization of allylic alcohols is an intensively studied, synthetically useful procedure. It can be part of the hydrogenation of allylic alcohols when the alcohol is first isomerised to a ketone or aldehyde and the saturated alcohol is then obtained by hydrogenation of the C=O function of the latter.

[Pd(HSS)] catalyst was used as prepared *in situ* and as an isolated solid for the hydrogenation/redox isomerization of allylic alcohols. It catalyzed the reaction in both forms. Importantly, no reaction occurred in the absence of hydrogen, and the conversion of allylic alcohols increased with increased hydrogen pressure. According to the results the reactions became faster with increasing chain length of the alk-1-en-3-ol substrates. Therefore most of the measurements were made with oct-1-en-3-ol. Note that due to the low solubility of oct-1-en-3-ol in water these reaction systems are liquid biphasic. The isolated solid [Pd(HSS)] showed substantially higher catalytic activity than the *in situ* prepared catalyst. This effect was not investigated in detail, however, it shows that coordinating ligands, such as chloride, may easily occupy free coordination site(s) on Pd and inhibit the catalytic process.

In addition to the redox isomerization process, [Pd(HSS)] under a hydrogen atmosphere can catalyze the hydrogenation of the C=C double bond in the allylic alcohol and that of the C=O double bond in the ketone or aldehyde product of isomerization. In general, under the applied conditions,

formation of the saturated alcohol took preference over that of ketone. At pH = 6.05 the ratio of octan-3-one in the product mixture was about 20 % therefore [Pd(HSS)] proved to be a better catalyst for hydrogenation than for redox isomerization.

Liquid biphasic reaction systems allow isolation of the product and recycling of the catalyst by phase separation. In the [Pd(HSS)]-catalyzed redox isomerization of oct-1-en-3-ol, recycling experiments showed that the activity of the catalyst dropped significantly after the first reaction, followed by smaller changes in the consecutive runs. After the 5<sup>th</sup> run the catalyst still retained 40 % of its original activity. Interestingly, while in the first run hydrogenation is preferred over isomerization, in the following runs the hydrogenated/isomerized product ratio is about 1.

Most of the known catalysts are based on Ru-, Rh-, Ir- and Fe, while complexes of Pd are scarcely suggested for such purposes. It was gratifying, therefore, that [Pd(HSS)] catalyzed hydrogenation/redox isomerization of various allylic alcohols under mild conditions with an overall activity in hydrogenation and redox isomerization of oct-1-en-3-ol up to TOF = 1980 h<sup>-1</sup> at 9 bar H<sub>2</sub> and at 80 °C. This value exceeds most of the activities of hitherto reported Rh- and Ru-based catalysts and is exceptionally high for a palladium complex catalyst.

Additional studies have been made with other Pd(II)-salan type complexes. The [Pd(PhHSS)] catalyst showed the highest activity in hydrogenation/redox isomerization of allylic alcohols.

The Sonogashira cross-coupling reaction is a powerful method for C(sp)<sup>2</sup>–C(sp<sup>2</sup>) bond formation. It can be used for the synthesis of a variety of compounds, including pharmaceuticals, heterocycles, natural products, ionic liquids and polymers. To examine this coupling reaction phenylacetylene and iodobenzene were used as substrates in water and [Pd(BuHSS)] as catalyst.

The effect of organic and inorganic bases, temperature, amount of the catalyst, reaction time, addition of water-miscible organic solvent, phase transfer catalyst, Cu co-catalyst and the recycling of the catalyst have been studied on the reaction rate. Using the optimized reaction conditions (80 °C, 0.03 mol% catalyst, TEA base, 1 hour, in the presence of air) the activity of the isolated catalysts was compared (TOF = 990–1650 h<sup>-1</sup>). The highest activity can be achieved using [Pd(dPhHSS)] catalyst.

I also explored the general applicability of the Pd-salan complexes as catalysts for coupling various terminal alkynes and aryl halides containing electron-withdrawing or donating substituents. As expected, aryl iodides with electron-withdrawing groups reacted faster than aryl iodides possessing electron-donating groups to give the desired products in high yields. Aryl bromides and chlorides also can be reacted by using higher amount of the Pd(II)-salan type catalyst (0.5–1.0 mol%).

The greatest advantage of performing cross-coupling reactions in neat water may be offered by the possibility of facile separation of solid coupling products, yet such examples remain scarce. Therefore the substrate range, used before had been tested for this type of reaction. By using longer reaction times (4–16 h) and equivalent amounts of aryl iodides and terminal alkynes, TEA as a base 15 coupling products precipitated during the reactions and was isolated in good to excellent yields by simple filtration. One may argue that TEA itself is a toxic organic solvent and this negates the main objective of using water as a solvent. Therefore I tried to perform the Sonogashira coupling with KOH as a base. However, after 24 h reaction time and elevated catalyst amount (1 mol%) total conversion to the coupling products could not be achieved. Moreover, the products hardened onto the stirring bar and could not be isolated by simple filtration. Hence I added phase transfer catalyst (SDS) to the reaction mixture and tested the formation of six coupling

products. By this method the desired products precipitated and were isolated in good yields by simple filtration; thorough aqueous washings assured their high purity.

In conclusion my doctoral work demonstrated that the Pd-complexes of water-soluble tetrahydrosalen (salan) type ligands exhibit versatile catalytic properties. Further examination of these complexes –especially in carbon-carbon coupling reactions– is definitely reasonable and promises interesting and useful results.

## 7. Irodalomjegyzék

- [1] P. Pfeiffer, E. Breith, E. Lübbe, T. Tsumaki: Tricyclische orthokondensierte Nebenvalenzringe, *Liebigs Ann.*, **1933**, 503, 84–130.
- [2] A. K. Mukherjee: Use of Some New Chelating Agents for the Colorimetric Determination of Iron I. Ethylenediamine-bis-sulphosalicylaldehyde, *Anal. Chim. Acta*, **1955**, 13, 268–272.
- [3] W. Langenbeck, K. Oehler: Organische Katalysatoren, XLII. Mitteil.: Chelatkatalysen III, *Chem. Ber.*, **1956**, 89, 2455–2459.
- [4] (a) I. Correia, J. Costa Pessoa, L. F. Veiros, T. Jackusch, A. Dornyei, T. Kiss, M. M. C. A. Castro, C. F. G. C. Geraldes, F. Avecilla: Vanadium (IV and V) Complexes of Schiff Bases and Reduced Schiff Bases Derived from the Reaction of Aromatic *o*-Hydroxyaldehydes and Diamines: Synthesis, Characterisation and Solution Studies, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 4, 732–744. (b) É. Delahaye, M. Diop, R. Welter, M. Boero, C. Massobrio, P. Rabu and G. Rogez: From Salicylaldehyde to Chiral Salen Sulfonates – Syntheses, Structures and Properties of New Transition Metal Complexes Derived from Sulfonato Salen Ligands, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 4450–4461.
- [5] (a) W. Zhang, J. L. Loebach, S. R. Wilson, E. N. Jacobsen: Enantioselective Epoxidation of Unfunctionalized Olefins Catalyzed by Salen Manganese Complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 2801–2803. (b) R. Irie, K. Noda, Y. Ito, N. Matsumoto, T. Katsuki: Catalytic Asymmetric Epoxidation of Unfunctionalized Olefins, *Tetrahedron Lett.*, **1990**, 31, 7345–7348.
- [6] E. N. Jacobsen, W. Zhang, A. R. Muci, J. R. Ecker, L. Deng: Highly Enantioselective Epoxidation Catalysts Derived From 1,2-Diaminocyclohexane, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 7063–7064.

- [7] C. H. Senanayake, G. B. Smith, K. M. Ryan, L. E. Fredenburgh, J. Liu, F. E. Roberts, D. L. Hughes, R. D. Larsen, T. R. Verhoeven, P. J. Reider: The Role of 4-(3-Phenylpropyl)Pyridine *N*-Oxide (P<sub>3</sub>NO) In The Manganese-Salen-Catalyzed Asymmetric Epoxidation Of Indene, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, *37*, 3271–3274.
- [8] (a) C. T. Dalton, K. M. Ryan, V. M. Wall, C. Bousquet, D. G. Gilheany: Recent Progress Towards The Understanding of Metal–Salen Catalysed Asymmetric Alkene Epoxidation, *Top. Catal.*, **1998**, *5*, 75–91. (b) C. Baleizão, H. Garcia: Chiral Salen Complexes: An Overview to Recoverable and Reusable Homogeneous and Heterogeneous Catalysts, *Chem. Rev.*, **2006**, *106*, 3987–4043. (c) K. C. Gupta, A. K. Sutar: Catalytic Activities of Schiff Base Transition Metal Complexes, *Coord. Chem. Rev.*, **2008**, *252*, 1420–1450. (d) A. W. Kleij: Nonsymmetrical Salen Ligands and Their Complexes: Synthesis and Applications, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, *2*, 193–205. (e) C. W. Jones: On the Stability and Recyclability of Supported Metal–Ligand Complex Catalysts: Myths, Misconceptions and Critical Research Needs, *Top. Catal.* **2010**, *53*, 942–952. (f) W.-Z. Zhang, X.-B. Lu: Chiral Salen Complexes, in *Privileged Chiral Ligands and Catalysts*, (Q.-L. Zhou ed.) 257–293, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2011**. (g) A. K. Crane, M. J. MacLachlan: Portraits of Porosity: Porous Structures Based on Metal Salen Complexes, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *1*, 17–30. (h) C. J. Whiteoak, G. Salassa, A. W. Kleij: Recent Advances with  $\pi$ -Conjugated Salen Systems, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 622–631.
- [9] (a) L. E. Martinez, J. L. Leighton, D. H. Carsten, E. N. Jacobsen: Highly Enantioselective Ring Opening of Epoxides Catalyzed by (Salen)Cr(III) Complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 5897–5898. (b) A. M. DiCiccio, G. W. Coates: Ring-Opening Copolymerization of Maleic Anhydride with Epoxides: A Chain-Growth Approach to Unsaturated Polyesters, *J. Am.*

*Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 10724–10727. (c) K. Venkatasubbaiah, Y. Feng, T. Arrowood, P. Nickias, C. W. Jones: Soluble and Supported Molecular CoIII Catalysts for the Regioselective Ring-Opening of 1,2-Epoxyhexane with Methanol, *ChemCatChem*, **2013**, *5*, 201–209.

[10] (a) A. M. Jason, J. Wiechang, T. N. SonBinh: An Efficient and Highly Enantio- and Diastereoselective Cyclopropanation of Olefins Catalyzed by Schiff-Base Ruthenium(II) Complexes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 2953–2956. (b) J. M. Falkowski, C. Wang, S. Liu, W. Lin: Actuation of Asymmetric Cyclopropanation Catalysts: Reversible Single-Crystal to Single-Crystal Reduction of Metal–Organic Frameworks, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 8674–8678. (c) M. Uehara, H. Suematsu, Y. Yasutomi, T. Katsuki: Enantioenriched Synthesis of Cyclopropenes with a Quaternary Stereocenter, Versatile Building Blocks, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 170–171.

[11] (a) Z. Li, K. R. Conser, E. N. Jacobsen: Asymmetric Alkene Aziridination with Readily Available Chiral Diimine-Based Catalysts, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 5326–5327. (b) Y. Fukunaga, T. Uchida, Y. Ito, K. Matsumoto, T. Katsuki: Ru(CO)-salen-Catalyzed Synthesis of Enantiopure Aziridinyl Ketones and Formal Asymmetric Synthesis of (+)-PD 128907, *Org. Lett.*, **2012**, *14*, 4658–4661.

[12] E. J. Larson, V. L. Pecoraro: Introduction to Manganese Enzymes, in *Manganese Redox Enzymes*, (V. L. Pecoraro ed.) 1–28, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **1992**.

[13] (a) P. G. Cozzi, L. S. Dolci, A. Garelli, M. Montalti, L. Prodi, N. Zaccheroni: Photophysical properties of Schiff-base metal complexes, *New J. Chem.*, **2003**, *27*, 692–697. (b) L. Zhou, P. Cai, Y. Feng, J. Cheng, H. Xiang, J. Liu, D. Wu, X. Zhou: Synthesis and Photophysical Properties of Water-Soluble Sulfonato-Salen-Type Schiff Bases and their Applications of

Fluorescence Sensors for Cu<sup>2+</sup> in Water and Living Cells, *Anal. Chim. Acta* **2012**, 735, 96–106.

[14] (a) G. Henrici-Olivé, S. Olivé: A Palladium(II) Complex as Hydrogenase Model, *Angew. Chem.*, **1974**, 13, 549–550. (b) S. Kowalak, R. C. Weiss, K. J. Balkus Jr.: Zeolite Encapsulated Pd(Salen), a Selective Hydrogenation Catalyst, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1991**, 1, 57–58. (c) S. Ernst, E. Fuchs, X. Yang: Enantioselective Hydrogenation On Zeolite-Encapsulated Chiral Palladium–Salen Complexes, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2000**, 35–36, 137–142. (d) E. Tas, A. Kilic, M. Durgun, I. Yilmaz, I.; Özdemir, N. Gurbuz: Mono- and Dinuclear Pd(II) Complexes of Different Salicylaldimine Ligands as Catalysts of Transfer Hydrogenation of Nitrobenzene with Cyclohexene and Suzuki–Miyaura Coupling Reactions, *J. Organomet. Chem.*, **2009**, 694, 446–454. (e) S. M. Islam, A. S. Roy, P. Mondal, N. Salam: Selective hydrogenation and Suzuki cross-coupling reactions of various organic substrates using a reusable polymer-anchored palladium(II) Schiff base complex, *Appl. Organometal. Chem.*, **2012**, 26, 625–634.

[15] (a) R. Dileep, B. R. Bhat: Palladium–Schiff Base–Triphenylphosphine Catalyzed Oxidation of Alcohols, *Appl. Organometal. Chem.*, **2010**, 24, 663–666. (b) E. Ravi Krishna, P. Muralidhar Reddy, M. Sarangapani, G. Hanmanthu, B. Geeta, K. Shoba Rani, V. Ravinder: Synthesis of N<sub>4</sub> Donor Macrocyclic Schiff Base Ligands and their Ru (II), Pd (II), Pt (II) Metal Complexes for Biological Studies and Catalytic Oxidation of Didanosine in Pharmaceuticals, *Spectrochim. Acta A*, **2012**, 97, 189–196. (c) S. Dayan, N. O. Kalaycioglu: Synthesis, Characterization and Catalytic Properties of Novel Palladium(II) Complexes Containing Aromatic Sulfonamides: Effective Catalysts for the Oxidation of Benzyl Alcohol, *Appl. Organometal. Chem.*, **2012**, 27, 52–58.

[16] (a) S. R. Borhade, S. B. Waghmode: Phosphine-free Pd–Salen Complexes as Efficient and Inexpensive Catalysts for Heck and Suzuki Reactions Under Aerobic Conditions, *Tetrahedron Lett.*, **2008**, *49*, 3423–3429. (b) M. Bakherad, A. Keivanloo, B. Bahramian, M. Hashemi: Copper-free Sonogashira Coupling Reactions Catalyzed by a Water-Soluble Pd–Salen Complex under Aerobic Conditions, *Tetrahedron Lett.*, **2009**, *50*, 1557–1559. (c) S. R. Borhade, S. B. Waghmode: Studies on Phosphine Free Pd–Salen Complexes as Effective Catalysts for Aqueous Suzuki Reaction, *Indian J. Chem.*, **2010**, *49B*, 565–572. (d) P. Liu, X.-J. Feng, R. He: Salen and Half-Salen Palladium(II) Complexes: Synthesis, Characterization and Catalytic Activity Toward Suzuki–Miyaura Reaction, *Tetrahedron*, **2010**, *66*, 631–636. (e) M. J. Matos, S. Vazquez-Rodriguez, F. Borges, L. Santana, E. Uriarte: Synthesis of 3-Arylcoumarins via Suzuki–Cross-Coupling Reactions of 3-Chlorocoumarin, *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 1225–1227. (f) Z. Zhou, Z. Zhou, A. Chen, X. Zhou, Q. Qi, Y. Xie: Efficient Palladium-Catalyzed Suzuki–Miyaura Reactions Using Phenolic Schiff Base Ligands Under Ambient Conditions in Aqueous Media, *Transition Met. Chem.*, **2013**, *38*, 401–405.

[17] (a) A. Cohen, J. Kopilov, M. Lamberti, V. Venditto, M. Kol: Same Ligand, Different Metals: Diiodo–Salan Complexes of the Group 4 Triad in Isospecific Polymerization of 1-Hexene and Propylene, *Macromolecules*, **2010**, *43*, 1689–1691. (b) L. Ding, Z. Chu, L. Chen, X. Lü, B. Yan, J. Song, D. Fan, F. Bao: Pd–Salen and Pd–Salan complexes: Characterization and Application in Styrene Polymerization, *Inorg. Chem. Comm.*, **2011**, *14*, 573–577. (c) D. J. Darensbourg, R. R. Poland, A. L. Strickland: (Salan)CrCl, an Effective Catalyst for the Copolymerization and Terpolymerization of Epoxides and Carbon Dioxide, *J. Polymer Sci. Polymer. Chem.*, **2012**, *50*, 127–133. (d) S. Song, H. Ma, Y. Yang, Magnesium complexes supported by

salan-like ligands: Synthesis, characterization and their application in the ring-opening polymerization of *rac*-lactide, *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 14200–14211. (e) E. D. Cross, L. E. N. Allan, A. Decken, M. P. Shaver: Aluminum Salen and Salan Complexes in the Ring-opening Polymerization of Cyclic Esters: Controlled Immortal and Copolymerization of *rac*- $\beta$ -Butyrolactone and *rac*-Lactide, *J. Polymer Sci. Polymer. Chem.*, **2013**, *51*, 1137–1146. (f) J. Liu, Y. Y. Bao, Y. Liu, W. M. Ren, X. B. Lu: Binuclear chromium–salan complex catalyzed alternating copolymerization of epoxides and cyclic anhydrides, *Polym. Chem.*, **2013**, *4*, 1439–1444.

[18] (a) H. Egami, T. Katsuki: Iron-Catalyzed Asymmetric Aerobic Oxidation: Oxidative Coupling of 2-Naphthols, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 6082–6083. (b) K. Matsumoto, T. Oguma, T. Katsuki: Highly Enantioselective Epoxidation of Styrenes Catalyzed by Proline-Derived  $C_1$ -Symmetric Titanium(Salan) Complexes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 7432–7435. (c) H. Egami, T. Oguma, T. Katsuki: Oxidation Catalysis of Nb(salan) Complexes: Asymmetric Epoxidation of Allylic Alcohols Using Aqueous Hydrogen Peroxide as an Oxidant, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 5886–5895. (d) K. Matsumoto, H. Egami, T. Oguma, T. Katsuki: What Factors Influence the Catalytic Activity of Iron–Salan Complexes for Aerobic Oxidative Coupling of 2-Naphthols? *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 5823–5825. (e) T. Kunisu, T. Oguma, T. Katsuki: Aerobic Oxidative Kinetic Resolution of Secondary Alcohols with Naphthoxide-Bound Iron(salan) Complex, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 12937–12939. (f) K. P. Bryliakov, E. P. Talsi: Catalytic Enantioselective Oxidation of Bulky Alkyl Aryl Thioethers with  $H_2O_2$  over Titanium–Salan Catalysts, *Eur. J. Org. Chem.*, **2011**, 4693–4698. [19] (a) H. Yang, H. Wang, C. Zhu. Enantioselective Pinacol Coupling of Aryl Aldehydes Catalyzed by Chiral Salan-Mo(IV) Complexes, *J. Org. Chem.*, **2007**, *72*, 10029–10034. (b) J. Sun, Z. Dai, C. Li, X. Pan, C. Zhu:

Enantioselective Pinacol Coupling Reaction of Aromatic Aldehydes Catalyzed by Chiral Vanadium Complexes, *J. Organomet. Chem.*, **2009**, 694, 3219–3221.

[20] (a) F. Li, Z.-J. Zheng, J.-Y. Shang, K.-Z. Jiang, G.-Q. Lai, J.-X. Jiang, L.-W. Xu: A Chiral Cu-Salan Catalyst with a Rotatable Aromatic  $\pi$ -Wall: Molecular Recognition-Oriented Asymmetric Henry Transformation of Aromatic Aldehydes, *Chem.-Asian. J.*, **2012**, 7, 2008–2013. (b) Y. Shi, Z. Mao, Q. Xue, C. Zhu, H. Hu, Y. Cheng: Crystal structures of chiral mono- and dinuclear Salan-Cu(II) complexes and the application to catalytic asymmetric Henry Reaction, *Inorg. Chem. Commun.*, **2012**, 20, 259–262. (c) Y. Xiong, F. Wang, X. Huang, Y. Wen, X. Feng: A New Copper(I)-Tetrahydrosalen-Catalyzed Asymmetric Henry Reaction and Its Extension to the Synthesis of (*S*)-Norphenylephrine, *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13, 829–833.

[21] (a) T. A. Immel, U. Groth, T. Huhn: Cytotoxic Titanium Salan Complexes: Surprising Interaction of Salan and Alkoxy Ligands, *Chem. Eur. J.*, **2010**, 16, 2775–2789. (b) D. Peri, C.M. Manna, M. Shavit, E.Y. Tshuva: Ti<sup>IV</sup> Complexes of Branched Diamine Bis(phenolato) Ligands: Hydrolysis and Cytotoxicity, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2011**, 4896–4900. (c) C. P. Matos, A. Valente, F. Marques, P. Adão, M. P. Robalo, R. F. M. de Almeida, J. Costa Pessoa, I. Santos, M. H. Garcia, A. I. Tomaz: New Polydentate Ru(III)-Salan Complexes: Synthesis, Characterization, Anti-Tumour Activity and Interaction with Human Serum Proteins, *Inorg. Chim. Acta*, **2013**, 394, 616–626.

[22] (a) R. Uma, C. Crévisy, R. Greé: Transposition of Allylic Alcohols into Carbonyl Compounds Mediated by Transition Metal Complexes, *Chem. Rev.*, **2003**, 103(1), 27–52. (b) J. García-Álvarez, S. E. García-Garrido, P. Crochet, V. Cadierno, Metal-Catalyzed Isomerization of Allylic and Propargylic Alcohols in Aqueous Media, *Curr. Top. Catal.*, **2012**, 10, 35–56.

- [23] (a) V. Cadierno, P. Crochet, J. Gimeno: Ruthenium-Catalyzed Isomerizations of Allylic and Propargylic Alcohols in Aqueous and Organic Media: Applications in Synthesis, *Synlett*, **2008**, 8, 1105–1124. (b) P. Crochet, J. Díez, M. A. Fernández-Zúmel, J. Gimeno: Catalytic Isomerization of Allylic Alcohols by ( $\eta^6$ -*p*-Cymene)-Ruthenium(II) Complexes in Organic and Aqueous Media: New Recyclable and Highly Efficient Catalysts in Water Containing Ammonium-Functionalized Ligands, *Adv. Synth. Catal.*, **2006**, 348, 93–100. (c) T. Campos-Malpartida, M. Fekete, Á. Kathó, F. Joó, A. Romerosa, M. Saoud, W. Wojtków: Redox Isomerisation of Allylic Alcohols Catalysed by Water-soluble Ruthenium Complexes in Aqueous Systems, *J. Organomet. Chem.*, **2008**, 693, 468–474. (d) P. Csabai, F. Joó: Synthesis and Catalytic Properties of New Water-Soluble Ruthenium(II)-*N*-Heterocyclic Carbene Complexes, *Organometallics*, **2004**, 23, 5640–5643. (e) R. C. van der Drift, E. Bouwman, E. Drent: Homogeneously Catalysed Isomerisation of Allylic Alcohols to Carbonyl Compounds, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 650, 1–24. (f) B. Martín-Matute, K. Bogár, M. Edin, F. B. Kaynak, J.-E. Bäckvall: Highly Efficient Redox Isomerization of Allylic Alcohols at Ambient Temperature Catalyzed by Novel Ruthenium–Cyclopentadienyl Complexes—New Insight into the Mechanism, *Chem. Eur. J.*, **2005**, 11, 5832–5842. (g) P. Lorenzo-Luis, A. Romerosa, M. Serrano-Ruiz: Catalytic Isomerization of Allylic Alcohols in Water, *ACS Catal.*, **2012**, 2, 1079–1086. (h) N. Ahlsten, A. Bartoszewicz, B. Martín-Matute: Allylic alcohols as synthetic enolate equivalents: Isomerisation and tandem reactions catalysed by transition metal complexes, *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 1660–1670.
- [24] (a) M. Fekete, F. Joó: Redox Isomerization of Allylic Alcohols in Aqueous–Organic Biphasic Systems Catalyzed by Water-Soluble Ru(II)-*N*-Heterocyclic Carbene Complexes, *Catal. Comm.*, **2006**, 7, 783–786. (b) B.

González, P. Lorenzo-Luis, M. Serrano-Riuz, É. Papp, M. Fekete, K. Csépe, K. Ósz, Á. Kathó, F. Joó, A. Romerosa: Catalysis of Redox Isomerization of Allylic Alcohols by  $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$  and  $[\text{RuCp}(\text{mPTA})_2(\text{OH}_2\text{-}\kappa\text{O})](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})_{0.5}$ . Unusual Influence of the pH and Interaction of Phosphate with Catalyst on the Reaction Rate, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2010**, 326, 15–20. (c) A. Udvardy, A. Cs. Bényei, Á. Kathó: The Dual Role of *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$  in the Synthesis of New Water-Soluble Ru(II)–Phosphane Complexes and in the Catalysis of Redox Isomerization of Allylic Alcohols in Aqueous–Organic Biphasic Systems, *J. Organomet. Chem.*, **2012**, 717, 116–122. (d) L. Menéndez-Rodríguez, P. Crochet, V. Cadierno: Catalytic Isomerization of Allylic Alcohols Promoted by Complexes  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-arene})(\text{PTA-Me})]$  under Homogeneous Conditions and Supported on Montmorillonite K-10, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2013**, 366, 390–399.

[25] K. Tani, T. Yamagata, S. Akutagawa, H. Kumobayashi, T. Taketomi, H. Takaya, A. Miyashita, R. Noyori, S. Otsuka: Metal-Assisted Terpenoid Synthesis. 7. Highly Enantioselective Isomerization of Prochiral Allylamines Catalyzed by Chiral Diphosphine Rhodium(I) Complexes. Preparation of Optically Active Enamines, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 5208–5217.

[26] (a) D. V. McGrath, R. H. Grubbs: The Mechanism of Aqueous Ruthenium(II)-Catalyzed Olefin Isomerization, *Organometallics*, **1994**, 13, 224–235. (b) R. C. van der Drift, E. Bouwman, E. Drent: Homogeneously Catalysed Isomerisation of Allylic Alcohols to Carbonyl Compounds, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 650, 1–24.

[27] R. Delaby: Oxydation Catalytique des Vinylalcoylcarbinolsen Vinylalcoylcétone en Presence du Noir de Palladium, *Compt. Rend.*, **1926**, 192, 140–142.

- [28] M. Kraus: Palladium-Catalyzed Isomerization of Unsaturated Alcohols, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **1972**, *37*, 460-465
- [29] Y. Sasson, A. Zoran, J. Blum: Reversible Ion-pair Extraction in a Biphasic System. Application in Transition Metal-Catalyzed Isomerization of Allylic Compounds, *J. Mol. Catal.*, **1981**, *11*, 293-300.
- [30] C. de Bellefon, S. Caravieilhés, É. G. Kuntz: Efficient Catalytic Isomerization of Allylic Alcohols to Carbonyl Compounds with Water Soluble Rhodium Complexes, *C. R. Acad. Sci. Paris, Série IIc, Chimie*, **2000**, *3*, 607-614.
- [31] A. K. Zharmagambetova, E. E. Ergozhin, Yu. L. Sheludyakov, S. G. Mukhamedzhanova, I. A. Kurmanbayeva, B. A. Selenova, B. A. Utkelov: 2-Propen-1-ol Hydrogenation and Isomerisation on Polymer-palladium Complexes - Effect of Polymer Matrix, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2001**, *177*, 165-170.
- [32] O. M. Wilson, M. R. Knecht, J. C. Garcia-Martinez, R. M. Crooks: Effect of Pd Nanoparticle Size on the Catalytic Hydrogenation of Allyl Alcohol, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 4510-4511.
- [33] (a) L. Cassar: Synthesis of Aryl- and Vinyl-Substituted Acetylene Derivatives by the use of Nickel and Palladium Complexes, *J. Organomet. Chem.*, **1975**, *93*, 253-257. (b) H. A. Diek, R. F. Heck: Palladium Catalyzed Synthesis of Aryl, Heterocyclic and Vinylic Acetylene Derivatives, *J. Organomet. Chem.*, **1975**, *93*, 259-263.
- [34] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara: A Convenient Synthesis of Acetylenes: Catalytic Substitutions of Acetylenic Hydrogen with Bromoalkenes, Iodoarenes and Bromopyridines, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, *16*, 4467-4470.
- [35] (a) H. Chen, P. Liu, H. Li, S. Daniel, Z. Zeng: 3,4-Difluoropyrrole-, 3,3,4,4-tetrafluoropyrrolidine-based Tolan Liquid Crystals, *Tetrahedron*,

**2013**, *69*, 5129–5135. (b) Y.-M. Zhang, D. Wang, Z.-C. Miao, S.-K. Jin, H. Yang: Novel High Birefringence Bistolane Liquid Crystals with Lateral Fluorosubstituent, *Liquid Crystals*, **2012**, *39*, 1330–1339. (c) K. C. Majumdar, S. Mondal, N. De, R. K. Sinha, N. Pal, B. Roy: Synthesis and Mesomorphic Behaviour of New Discotic Liquid Crystalline Compounds Containing Triphenylamine as a Core Moiety via Sonogashira Coupling, *Tetrahedron Lett.*, **2010**, *51*, 521–524. (d) H. Shang, R. Hua, Q. Zheng, J. Zhang, X. Liang, Q. Zhu: An Improved Practical Pd/C-catalyzed Sonogashira Cross-coupling Reaction for the Synthesis of Liquid Crystals of trans-cyclohexyltolans, *Appl. Organomet. Chem.*, **2010**, *24*, 473–476. (e) H. Gallardo, R. Cristiano, A. A. Vieira, R. A. W. Neves Filho, R. M. Srivastava: Sonogashira Coupling Applied in the Synthesis of 1,2,4-Oxadiazole-Based Nonsymmetrical Liquid Crystals, *Synthesis*, **2008**, *4*, 605–609. (g) J. F. Tannaci, M. Noji, J. L. McBee, T. D. Tilley: 9,10-Disubstituted Octafluoroanthracene Derivatives via Palladium-Catalyzed Cross-Coupling, *J. Org. Chem.*, **2008**, *73*, 7895–7900.

[36] (a) X. Ma, X. Jiang, S. Zhang, X. Huang, Y. Cheng, C. Zhu: Near-infrared Emission of Novel Bent-Core V-shaped Conjugated Polymers Based on the *B,O*-chelated Azadipyrromethene Structure, *Polym. Chem.*, **2013**, *4*, 4396–4404. (b) H. Lee, H. W. Park, J. Y. Chang: Preparation of Microporous Polymers Consisting of Tetraphenylethene and Alkyne Units, *Macromol. Res.*, **2013**, *21*, 1274–1280. (c) M.-Y. Jiang, Q. Wang, Q. Chen, X.-M. Hu, X.-L. Ren, Z.-H. Li, B.-H. Han: Preparation and Gas Uptake of Microporous Organic Polymers Based on Binaphthalene-containing Spirocyclic Tetraether, *Polymer*, **2013**, *54*, 2952–2957. (d) R. Yoshii, A. Nagai, Y. Chuo: Highly Near-Infrared Photoluminescence from Aza-borondipyrromethene-based Conjugated Polymers, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2010**, *48*, 5348–5356. (e) T. Yamamoto, Q. Fang, T. Morikita: New Soluble

Poly(aryleneethynylene)s Consisting of Electron-Accepting Benzothiadiazole Units and Electron-Donating Dialkoxybenzene Units. Synthesis, Molecular Assembly, Orientation on Substrates, and Electrochemical and Optical Properties, *Macromolecules*, **2003**, *36*, 4262–4267.

[37] (a) B. Z. Lu, H.-X. Wei, Y. Zhang, W. Zhao, M. Dufour, G. Li, V. Farina, C. H. Senanayake: One-Pot and Regiospecific Synthesis of 2,3-Disubstituted Indoles from 2-Bromoanilides via Consecutive Palladium-Catalyzed Sonogashira Coupling, Amidopalladation, and Reductive Elimination, *J. Org. Chem.*, **2013**, *78*, 4558–4562. (b) A. Yepremyan, T. G. Minehan: Total Synthesis of Indole-3-acetonitrile-4-methoxy-2-C- $\beta$ -D-glucopyranoside. Proposal for Structural Revision of the Natural Product, *Org. Biomol. Chem.*, **2012**, *10*, 5194–5196. (c) A. Larivée, J. B. Unger, M. Thomas, C. Wirtz, C. Dubost, S. Handa, A. Fürstner: The Leiodolide B Puzzle, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 304–309. (d) A. Français, A. Leyva-Pérez, G. Etxebarria-Jardi, J. Peña, S. V. Ley: Total Synthesis of Iso- and Bongkrelic Acids: Natural Antibiotics Displaying Potent Antiapoptotic Properties, *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*, 329–343. (e) B. Gockel, N. Krause: Synthesis of Bicyclic Ethers by a Gold/Palladium/Gold-Catalyzed Cyclization/Cross Coupling Sequence, *Eur. J. Org. Chem.*, **2010**, *2*, 311–316. (f) A. Français, A. Leyva, G. Etxebarria-Jardi, S. V. Ley: Total Synthesis of the Anti-Apoptotic Agents Iso- and Bongkrelic Acids, *Org. Lett.*, **2010**, *12*, 340–343. (g) X. Guinchard, E. Roulland: Total Synthesis of the Antiproliferative Macrolide (+)-Neopeltolide, *Org. Lett.*, **2009**, *11*, 4700–4703.

[38] (a) M. A. Berliner, E. M. Cordi, J. R. Dunetz, K. E. Price: Sonogashira Reactions with Propyne: Facile Synthesis of 4-hydroxy-methylbenzofurans from Iodoresorcinols, *Org. Process Res. Dev.*, **2010**, *14*, 180–187. (b) S. Yu, A. Haight, B. Kotecki, L. Wang, K. Lukin, D. R. Hill: Synthesis of a TRPV1

Receptor Antagonist, *J. Org. Chem.*, **2009**, *74*, 9539–9542. (c) Y. Xia, Y. Liu, J. Wan, M. Wang, P. Rocchi, F. Qu, J. L. Iovanna, L. Peng: Novel Triazole Ribonucleoside Down-Regulates Heat Shock Protein 27 and Induces Potent Anticancer Activity on Drug-Resistant Pancreatic Cancer, *J. Med. Chem.*, **2009**, *52*, 6083–6096. (d) F. W. Hartner, Y. Hsiao, K. K. Eng, N. R. Rivera, M. Palucki, L. Tan, N. Yasuda, D. L. Hughes, S. Weissman, D. Zewge, T. King, D. Tschäen, R. P. Volante: Methods for the Synthesis of 5,6,7,8-Tetrahydro-1,8-naphthyridine Fragments for  $\alpha_v\beta_3$  Integrin Antagonists, *J. Org. Chem.*, **2004**, *69*, 8723–8730. (e) K. Königsberger, G.-P. Chen, R. R. Wu, M. J. Girgis, K. Prasad, O. Repič, T. J. Blacklock: A Practical Synthesis of 6-[2-(2,5-Dimethoxyphenyl)ethyl]-4-ethylquinazoline and the Art of Removing Palladium from the Products of Pd-Catalyzed Reactions, *Org. Process Res. Dev.*, **2003**, *7*, 733–742.

[39] R. Chinchilla, C. Nájera: The Sonogashira Reaction: A Booming Methodology in Synthetic Organic Chemistry, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 874–922.

[40] Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis, E. Negishi, A. de Meijere Eds, John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, **2002**.

[41] P. Bertus, F. Fécourt, C. Bauder, P. Pale: Evidence for the *in situ* Formation of Copper Acetylides During Pd/Cu Catalyzed Synthesis of Enynes: A New Synthesis of Allenynols, *New J. Chem.*, **2004**, *28*, 12–14.

[42] J. P. Stambuli, M. Bühl, J. F. Hartwig: Synthesis, Characterization, and Reactivity of Monomeric, Arylpalladium Halide Complexes with a Hindered Phosphine as the Only Dative Ligand, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 9346–9347.

[43] (a) C. Amatore, A. Jutand: Anionic Pd(0) and Pd(II) Intermediates in Palladium-Catalyzed Heck and Cross-Coupling Reactions, *Acc. Chem. Res.*, **2000**, *33*, 314–321. (b) V. Grosshenny, F. M. Romero, R. Ziessel:

Construction of Preorganized Polytopic Ligands via Palladium-Promoted Cross-Coupling Reactions, *J. Org. Chem.*, **1997**, *62*, 1491–1500.

[44] C. Glaser: Beitrage zur Kenntniss des Acetenylbenzols, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1869**, *2*, 422–424.

[45] L. Sikk, J. Tammiku-Taul, P. Burk: Computational Study of Copper-Free Sonogashira Cross-Coupling Reaction, *Organometallics*, **2011**, *30*, 5656–5664.

[46] (a) C. Amatore, E. Carré, A. Jutand: Evidence for an Equilibrium between Neutral and Cationic Arylpalladium(II) Complexes in DMF. Mechanism of the Reduction of Cationic Arylpalladium(II) Complexes, *Acta Chem. Scand.*, **1998**, *52*, 100–106. (b) P. Fitton, E. A. Rick: The Addition of Aryl Halides to Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0), *J. Organomet. Chem.*, **1971**, *28*, 287–291. (c) V. V. Grushin: Thermal Stability, Decomposition Paths, and Ph/Ph Exchange Reactions of  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{Ph})\text{X}]$  ( $\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}, \text{F}, \text{and HF}_2$ ), *Organometallics*, **2000**, *19*, 1888–1900. (d) A. Jutand, S. Négri, A. Principaud: Formation of  $\text{ArPdXL}(\text{amine})$  Complexes by Substitution of One Phosphane Ligand by an Amine in  $\text{trans-ArPdX}(\text{PPh}_3)_2$  Complexes, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, *4*, 631–635. (e) H. Nozima, N. Kawata, Y. Nakamura, K. Maruya, T. Mizoroki, A. Ozaki: Enhancement by Water of the Activity of  $\sigma$ -Aryl Palladium(II) Catalyst for Codimerization of Ethylene with Styrene, *Chem. Lett.*, **1973**, *2*, 1163–1164.

[47] (a) Applied Cross-Coupling Reactions, (Y. Nishihara Ed.), Springer, Berlin Heidelberg, **2013**. (b) J. G. de Vries: Palladium-Catalysed Coupling Reactions, in Topics in Organometallic Chemistry, (M. Beller, H.-U. Blaser Ed.) 1–34, Springer, Berlin Heidelberg, **2012**. (c) D. L. Gray: Sonogashira Reaction, in Name reactions for Homologations, (J. J. Lee Ed.) 100–132, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, **2009**. (d) K. Sonogashira: Development of Pd–Cu Catalyzed Cross-Coupling of Terminal Acetylenes

with sp<sup>2</sup>-Carbon Halides, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 653, 46–49. (e) K. Sonogashira: Sonogashira Alkyne Synthesis, in Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis, (E. Negishi, A. de Meijere Eds.) 493–529, John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, **2002**. (f) R. U. Islam, S. K. Mahato, S. K. Shukla, M. J. Witcomb, K. Mallick: Palladium–Poly(3-aminoquinoline) Hollow-Sphere Composite: Application in Sonogashira Coupling Reactions, *ChemCatChem.*, **2013**, 5, 2453–2461. (g) L.-H. Zou, A. J. Johansson, E. Zuidema, C. Bolm: Mechanistic Insights into Copper-Catalyzed Sonogashira–Hagihara-Type Cross-Coupling Reactions: Sub-Mol % Catalyst Loadings and Ligand Effects, *Chem. Eur. J.*, **2013**, 19, 8144–8152. (h) J. Huang, W. Wang, H. Li: Water–Medium Organic Reactions Catalyzed by Active and Reusable Pd/Y Heterobimetal–Organic Framework, *ACS Catal.*, **2013**, 3, 1526–1536. (i) J. F. Cívicos, D. A. Alonso, C. Nájera: Microwave-Promoted Copper-Free Sonogashira–Hagihara Couplings of Aryl Imidazolylsulfonates in Water, *Adv. Synth. Catal.*, **2013**, 355, 203–208. (j) T.-T. Hung, C.-M. Huang, F.-Y. Tsai: Sonogashira–Hagihara Coupling towards Diaryl Alkynes Catalyzed by FeCl<sub>3</sub>·6 H<sub>2</sub>O/Cationic 2,2'-Bipyridyl, *ChemCatChem*, **2012**, 4, 540–545. (k) C. Torborg, A. Zapf, M. Beller: Palladium Catalysts for Highly Selective Sonogashira Reactions of Aryl and Heteroaryl Bromides, *ChemSusChem*, **2008**, 1, 91–96.

[48] N. A. Bumagin, L. I. Sukhomlinova, E. V. Luzikova, T. P. Tolstaya, I. P. Beletskaya: Catalytic Coupling of Terminal Acetylenes with Iodoarenes and Diaryliodonium Salts in Water, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, 37, 897–900.

[49] S. Bhattacharya, S. Sengupta: Palladium Catalyzed Alkynylation of Aryl Halides (Sonogashira Reaction) in Water, *Tetrahedron Lett.*, **2004**, 45, 8733–8736.

[50] (a) R. Rossi, A. Carpita, M. G. Quirici, M. L. Gaudenzi: Insect Sex

Pheromones: Palladium-Catalyzed Synthesis of Aliphatic 1,3-enynes by Reaction of 1-alkynes with Alkenyl Halides under Phase Transfer Conditions, *Tetrahedron*, **1982**, *38*, 631–637. (b) A. Carpita, A. Lessi, R. Rossi: One-Pot Palladium-Catalysed Synthesis of Diarylalkynes, *Synthesis*, **1984**, *7*, 571–572. (c) R. Rossi, A. Carpita, A. Lezzi: Palladium-Catalyzed Syntheses of Naturally-occurring Acetylenic Thiophens and Related Compounds, *Tetrahedron*, **1984**, *40*, 2773–2779. (d) J.-F. Nguéack, V. Bolitt, D. Sinou: An Efficient Palladium-Catalysed Coupling of Terminal Alkynes with Aryl Halides under Jeffery's Conditions, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, *37*, 5527–5530.

[51] A. L. Casalnuovo, J. C. Calabrese: Palladium-Catalyzed Alkylations in Aqueous Media, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 4324–4330.

[52] J. P. Génét, E. Blart, M. Savignac: Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions in a Homogeneous Aqueous Medium, *Synlett*, **1992**, *9*, 715–717.

[53] R. B. DeVasher, L. R. Moore, K. H. Shaughnessy: Aqueous-Phase, Palladium-Catalyzed Cross-Coupling of Aryl Bromides under Mild Conditions, Using Water-Soluble, Sterically Demanding Alkylphosphines, *J. Org. Chem.*, **2004**, *69*, 7919–7927.

[54] E. Genin, R. Amengual, V. Michelet, M. Savignac, A. Jutand, L. Neuville, J.-P. Genêt: A Novel Water-Soluble *m*-TPPTC Ligand: Steric and Electronic Features – Recent Developments in Pd- and Rh-Catalyzed C-C Bond Formations, *Adv. Synth. Catal.*, **2004**, *346*, 1733–1741.

[55] K. W. Anderson, S. L. Buchwald: General Catalysts for the Suzuki–Miyaura and Sonogashira Coupling Reactions of Aryl Chlorides and for the Coupling of Challenging Substrate Combinations in Water, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2005**, *44*, 6173–6177.

[56] (a) C. Nájera, J. Gil-Moltó, S. Karlström, L. R. Falvello: Di-2-pyridylmethylamine-Based Palladium Complexes as New Catalysts for Heck,

Suzuki, and Sonogashira Reactions in Organic and Aqueous Solvents, *Org. Lett.*, **2003**, *5*, 1451–1454. (b) J. Gil-Moltó, C. Nájera: Palladium(II) Chloride and a (Dipyridin-2-ylmethyl)amine-Derived Palladium(II) Chloride Complex as Highly Efficient Catalysts for the Synthesis of Alkynes in Water or in NMP and of Diynes in the Absence of Reoxidant, *Eur. J. Org. Chem.*, **2005**, *19*, 4073–4081.

[57] M. K. Samantaray, M. M. Shaikh, P. Ghosh: Copper-free and Amine-Free Sonogashira Coupling in Air in a Mixed Aqueous Medium by Palladium Complexes of N/O-functionalized N-heterocyclic Carbenes, *J. Organomet. Chem.*, **2009**, *694*, 3477–3486.

[58] S. Roy, H. Plenio: Sulfonated N-Heterocyclic Carbenes for Pd-Catalyzed Sonogashira and Suzuki–Miyaura Coupling in Aqueous Solvents, *Adv. Synth. Catal.*, **2010**, *352*, 1014–1022.

[59] V. Polshettiwar, A. Decottignies, C. Len, A. Fihri: Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reactions in Aqueous Media: Green and Sustainable Syntheses of Biaryls, *ChemSusChem*, **2010**, *3*, 502–522.

[60] (a) V. Polshettiwar, R. S. Varma: Nanoparticle-Supported and Magnetically Recoverable Ruthenium Hydroxide Catalyst: Efficient Hydration of Nitriles to Amides in Aqueous Medium, *Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*, 1582–1586. (b) W-C. Lee, B. J. Frost: Aqueous and Biphasic Nitrile Hydration Catalyzed by a Recyclable Ru(II) complex Under Atmospheric Conditions, *Green Chem.*, **2012**, *14*, 62–66.

[61] M. Kidwai, S. Saxena, M. Khalilur, R. Khanb, S. S. Thukralb: Aqua Mediated Synthesis of Substituted 2-amino-4H-chromenes and in vitro Study as Antibacterial Agents, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2005**, *15*, 4295–4298.

[62] A. N. Marziale, S. H. Faul, T. Reiner, S. Schneider, J. Eppinger: Facile Palladium Catalyzed Suzuki-Miyaura Coupling in Air and Water at Ambient Temperature, *Green Chem.*, **2010**, *12*, 35–38.

- [63] (a) L. Borer, L. Thalken, C. Ceccarelli, M. Glick, J. H. Zhang, W. M. Reiff: Synthesis and Characterization of a Hydroxyl-Bridged Iron(III) Dimer of N,N'-Ethylenebis(salicylamine), *Inorg. Chem.*, **1983**, 22, 1719–1724. (b) H-T. Xia, Y-F. Liu, S-P. Yang, D-Q. Wang: 6,6'-Dimethoxy-2,2'-(ethane-1,2-diyl-diiminodimethylene)diphenol, *Acta Crystallogr., Sect. E*, **2006**, 62, 5864–5865. (c) C. S. Higham, D. P. Dowling, J. L. Shaw, A. Cetin, C. J. Ziegler, J. R. Farrell: Multidentate Aminophenol Ligands Prepared with Mannich Condensations, *Tetrahedron Lett.*, **2006**, 47, 4433–4436. (d) Y. Xie, Q. Liu, H. Jiang, J. Ni: Novel Complexes of Ligands Containing Phenol and Alcohol Groups: From Polynuclear Cluster, 1D Coordination Polymer to 2D Supramolecular Assemblies, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 22, 4010–4016. (e) Y-M. Xu, S. Gao, S. Weng Ng, S. 2,2'-[Ethylenebis(azanediylmethylene)]-diphenol, *Acta Crystallogr., Sect. E*, **2009**, 65, 3150–3151.
- [64] Á. Kathó, A. C. Bényei, F. Joó, M. Sági: Formation and Solid State Structures of Highly Crystalline Guanidinium Salts of Sulfonated Tertiary Phosphanes, *Adv. Synth. Catal.*, **2002**, 344, 278–282.
- [65] K. Voronova, M. Purgel, A. Udvardy, A. C. Bényei, Á. Kathó, F. Joó: Hydrogenation and Redox Isomerization of Allylic Alcohols Catalyzed by a New Water-Soluble Pd-Tetrahydrosalen Complex, *Organometallics*, **2013**, 32, 4391–4401.
- [66] D. Gelman, S. L. Buchwald: Efficient Palladium-Catalyzed Coupling of Aryl Chlorides and Tosylates with Terminal Alkynes: Use of a Copper Cocatalyst Inhibits the Reaction, *Angew. Chem.*, **2003**, 115, 6175–6178.
- [67] H. Hiehl, C. C. Hach: Bis(N,N'-Disalicylaethylenediamine)- $\mu$ -Aquadicobalt(II), *Inorg. Synth.* **1950**, 3, 196–201.
- [68] (a) SIR92 - A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, Completion and refinement of crystal structures with SIR92, *J. Appl. Crystallogr.*, **1993**, 26, 343–350. (b) SHELX97 [Includes SHELXS97,

SHELXL97, CIFTAB and SHELXA ] – Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2). G. M. Sheldrick, Institut für Anorganische Chemie der Universität, Tammanstrasse 4, D-3400 Göttingen, Germany, **1998**. (c) L. J. Farrugia, WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography, *J. Appl. Cryst.*, **1999**, *32*, 837–838.

[69] (a) A. D. Becke: Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.*, **1998**, *93*, 5648–5652. (b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr: Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B*, **1988**, *37*, 785–789.

[70] Y. Zhao, D. G. Truhlar: The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals, *Theor. Chem. Acc.*, **2008**, *120*, 215–241.

[71] S. Grimme: Semiempirical hybrid density functional with perturbative second-order correlation, *J. Chem. Phys.*, **2006**, *124*, 034108–034116.

[72] (a) R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople: Derivative studies in configuration–interaction theory, *J. Chem. Phys.*, **1980**, *72*, 4654–4656 (b) A. D. McLean, G. S. Chandler: Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms, Z=11–18, *J. Chem. Phys.*, **1980**, *72*, 5639–5648. (c) W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople.: Self—Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian—Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules, *J. Chem. Phys.*, **1972**, *5*, 2257–2261.

[73] (a) P. J. Hay, W. R. Wadt: Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg, *J. Chem. Phys.*, **1985**, *82*, 270-283. (b) W. R. Wadt, P. J. Hay: Ab initio

effective core potentials for molecular calculations. Potentials for main group elements Na to Bi, *J. Chem. Phys.*, **1985**, *82*, 284–298.

[74] D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuß: Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the second and third row transition elements, *Theor. Chim. Acta*, **1990**, *77*, 123–141.

[75] M. M. Hurley, L. F. Pacios, P. A. Christiansen, R. B. Ross, W. C. Ermler: Ab initio relativistic effective potentials with spin-orbit operators. II. K through Kr, *J. Chem. Phys.*, **1986**, *84*, 6840–6853.

[76] J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi: Quantum Mechanical Continuum Solvation Models, *Chem. Rev.*, **2005**, *105*, 2999–3093.

[77] 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, J., 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, N. J. 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, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J.; Fox, Gaussian 09, Revision A.1 Gaussian, Inc.: Wallingford CT, **2009**.

## 8. Publikációs lista

*Az értekezés témájához kapcsolódó közlemények*

[2] Krisztina Voronova, Levente Homolya, Antal Udvardy, Attila C. Bényei, Ferenc Joó: Facile Copper-free Sonogashira Coupling Reactions in Water and in the Presence of Air Catalyzed by Novel Pd-Tetrahydrosalen-Type Complexes. Efficient Greening of the Procedure, *ChemSusChem*, DOI: 10.1002/cssc.201402147.

(IF: 7,475)

[1] Krisztina Voronova, Mihály Purgel, Antal Udvardy, Attila C. Bényei, Ágnes Kathó, Ferenc Joó: Hydrogenation and Redox Isomerization of Allylic Alcohols Catalyzed by a New Water-Soluble Pd-Tetrahydrosalen Complex, *Organometallics*, **2013**, 32, 4391–4401.

(IF: 4,145)

*Az értekezéshez nem kapcsolódó közlemény*

[1] Krisztina Voronova, Melinda Becske, Diana Sánta: „Magyar nemzetiség demográfiai viszonyai és anyanyelvi oktatásának jellemzői Kárpátalján” – In: Tanulmányi célú nemzetközi migráció Kárpátalján - Debrecen: DIDAKT - Márton Áron Szakkollégium, 2013. - p. 4-22. – ISBN: 978-615-5212-15-4

*Az értekezés témájához kapcsolódó előadások és poszterek:*

[13] Voronova Krisztina, Bunda Szilvia, Joó Ferenc: Vízoldható Pd-tetrahidroszalén katalizátorok alkalmazása Suzuki kapcsolási reakciókban,

XXXVI. *Kémiai Előadói Napok*, 2013. október 28–30, Szeged, Magyarország (előadás).

[12] Krisztina Voronova, Levente Homolya, Szilvia Bunda, Antal Udvardy, Attila C. Bényei, Ferenc Joó: New Pd-salan complexes as efficient catalysts for Sonogashira coupling in water, *EuCheMS Conference on Organometallic Chemistry*, 2013. június 30–július 4, St Andrews, Skócia (poszter).

[11] Voronova Krisztina, Homolya Levente, Szilvia Bunda, Ferenc Joó: Pd-szalán katalizátorok alkalmazása vizes közegű keresztkapcsolási reakciókban, *47. Komplexkémiai Kollokvium*, 2013. május 29–31, Mátraháza, Magyarország (előadás).

[10] Voronova Kristina, Homolya Levente, Joó Ferenc: Foszfín- és rézmentes Sonogashira kapcsolás vízoldható Pd-szalán komplexekkel, *XXXV. Kémiai Előadói Napok*, 2012. október 29–31, Szeged, Magyarország (előadás).

[9] Purgel Mihály, Joó Ferenc, Voronova Kristina: A palládium(II)-szulfoszalán – hex-1-én-3-ol rendszer vizsgálata DFT módszerrel, *MTA Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottság*, 2012. október 25–26, Gyöngyöstarján, Magyarország (előadás).

[8] Purgel Mihály, Joó Ferenc, Voronova Kristina: A palládium(II)-szulfoszalán – hex-1-én-3-ol rendszer vizsgálata DFT módszerrel, *MTA Anyag- és Molekulaszerkezeti Munkabizottság*, 2012. október 12–14, Apátipuszta, Magyarország (előadás).

[7] Ferenc Joó, Csilla Czégéni, Gábor Papp, Henrietta Horváth, Kristina Voronova, Antal Udvardy, Ágnes Kathó: Organometallic catalysis in water: an old wine in new bottle? *XXV International Conference on Organometallic Chemistry*, 2012. szeptember 2–7, Lisszabon, Portugália (előadás).

[6] Voronova Kristina, Joó Ferenc: Synthesis and catalytic activity of a water-soluble Pd-salan complex, *46. Komplexkémiai Kollokvium*, 2012. május 21–23, Mátrafüred, Magyarország (előadás).

[5] Voronova Kristina, Joó Ferenc: Redukált szulfoszalén ligandum vízoldható Pd-komplexének előállítás és katalitikus aktivitásának vizsgálata, *XXXIV. Kémiai Előadói Napok*, 2011. november 2–4, Szeged, Magyarország (előadás).

[4] Kathó Ágnes, Bertók Ágnes, Udvardy Antal, Szatmári Imre, Papp Gábor, Torma Krisztián, Susmit Basu, Voronova Kristina, Horváth H. Henrietta, Ambróz Almási, Czégéni Csilla Enikő, Ósz Katalin, Horváth Henrietta, Csajbók Éva, Joó Ferenc: Klórozott szénhidrogének redukív dehalogénezése, *MKE 1. Nemzeti Konferencia*, 2011. május 22–25, Sopron, Magyarország (előadás).

[3] Voronova Kristina, Joó Ferenc: Vízoldható Rh- és Ni-szulfoszalén komplexek katalitikus aktivitásának vizsgálata hidrogénezési reakciókban, *45. Komplexkémiai Kollokvium*, 2010. május 26–28, Mátraháza, Magyarország (előadás).

[2] Voronova Kristina, Joó Ferenc: Vízoldható komplexek előállítása és katalitikus aktivitásának vizsgálata, *VI. Kárpátaljai Tudományos Diákköri Konferencia*, 2010. május 20, Ungvár, Ukrajna (előadás).

[1] Voronova Kristina, Joó Ferenc: A szulfonált szalén ligandum ródiummal alkotott komplexének vizsgálata, *Fiatal Kárpátaljai Magyar Kutatók VII. Konferenciája*, 2010. május 15, Beregszász, Ukrajna (előadás).

## 9. Függelék

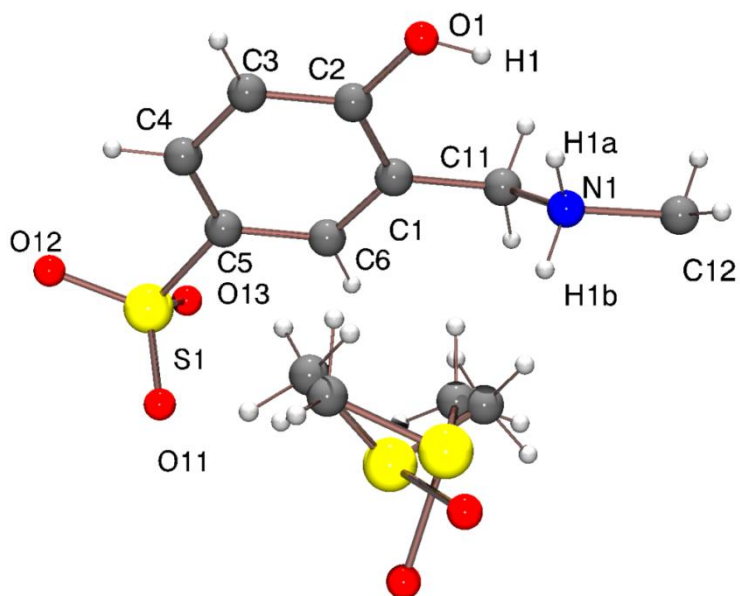
**F1. táblázat:** A HSS ligandum legfontosabb röntgenszerkezeti adatai

Összegképlet	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>5</sub> S <sub>2</sub>
Molekulatömeg (g/mol)	294,36
Kristály osztály,	Monoklin
Térce csoport	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> / Å	14,582 (1)
<i>b</i> / Å	6,574 (1)
<i>c</i> / Å	16,592 (2)
$\beta$ / °	124,073 (6)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	1317,5 (3)
<i>Z</i>	4
<i>D<sub>c</sub></i> / g cm <sup>-3</sup>	1,484
<i>F</i> (000)	620
$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	0,42
Reflexiók száma	2772
Egyedi reflexiók, ahol $I > 2\sigma(I)$ ,	1039
F. paraméterek száma	180
GOF	1,04
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0,086
$wR(F^2)$	0,226
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ / e Å <sup>-3</sup>	0,69–0,52

**F2. táblázat:** A HSS ligandum hidrogén-kötéseinek távolsága

$D-H\cdots A$	$D-H$ (Å)	$H\cdots A$ (Å)	$D\cdots A$ (Å)	$D-H\cdots A$ ( $^\circ$ )
$N1-H1A\cdots O12^{ii}$	0.9	2.68	3.098 (11)	109
$N1-H1B\cdots O13^{ii}$	0.9	2.23	2.978 (11)	141
$N1-H1B\cdots O1$	0.9	2.28	2.916 (10)	128
$O1-H1\cdots N1$	0.82	2.29	2.916 (10)	134
$N1-H1B\cdots S1^{ii}$	0.9	2.94	3.524 (8)	124

Szimmetria kód: (ii)  $x, -y+1/2, z+1/2$ .



**F1. ábra:** A HSS aszimmetrikus egységének ORTEP diagramja

**F3. táblázat:** A  $(K_2(BuHSS/2) \cdot 6H_2O)$  kristálytani adatai

Kristálytani adatok	BuHSS/2
Összegképlet	$C_9H_{20}K_2NO_9S$
Molekulatömeg /g mol <sup>-1</sup>	396,52
Kristályrendszer	Monoklin
Tércsoport	<i>I2/a</i>
a/b/c (Å)	10,120 /21,934 / 15,818
$\alpha^\circ$ $\beta^\circ$ $\gamma^\circ$	$\beta = 105,43$
V/Å <sup>3</sup>	3384,6
Z	8
D <sub>calc</sub> /Mg m <sup>-3</sup>	1,56
$\mu(Mo-K_\alpha)/mm^{-1}$	0,72
Kristály színe / morfológia	színtelen /prizma
Kristály mérete/ mm	0,35 × 0,3 × 0,15
T/K	293
R <sub>int</sub> / %	2,1
Összes gyűjtött reflexió	3377
Független reflexiók	3377
I > 2 $\sigma$ (I)	2323
Független paraméterek	233
R[F <sup>2</sup> > 2 $\sigma$ (F <sup>2</sup> )] / %	0,074
wR(F <sup>2</sup> ) / %	0,248
GOF	0,99

**F4. táblázat:** A BuHSS főbb kötéstávolságai, Á

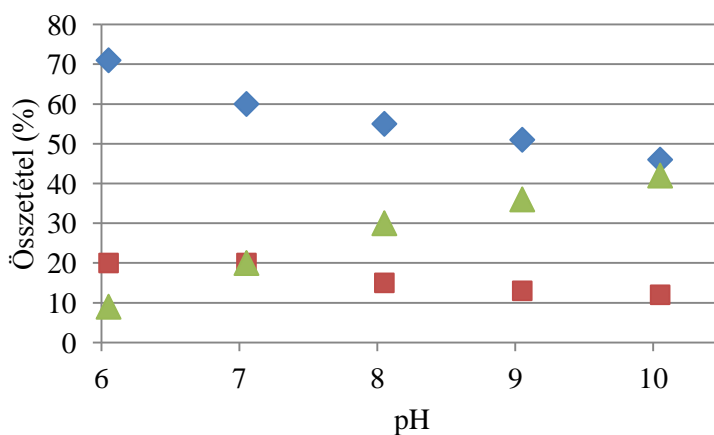
---

C1—C6	1,371	O52—S5	1,446
C1—C2	1,432	O53—S5	1,463
C1—C11	1,527	O51—K1	2,884
C2—O2	1,300	O51—K2	3,112
C2—C3	1,421	O53—K1	2,826
C3—C4	1,365	O53—K2	3,019
C4—C5	1,391	O5W—K2	2,936
C5—C6	1,416	O6W—K2	2,741
C5—S5	1,749	K1—K2	4,901
C11—N1	1,480	O52—K1	2,733
C12—N1	1,485	O1W—K1	2,778
C12—C13	1,509	O2W—K2	2,284
C13—C13	1,527	O4W—K1	2,830
O51—S5	1,461		

---

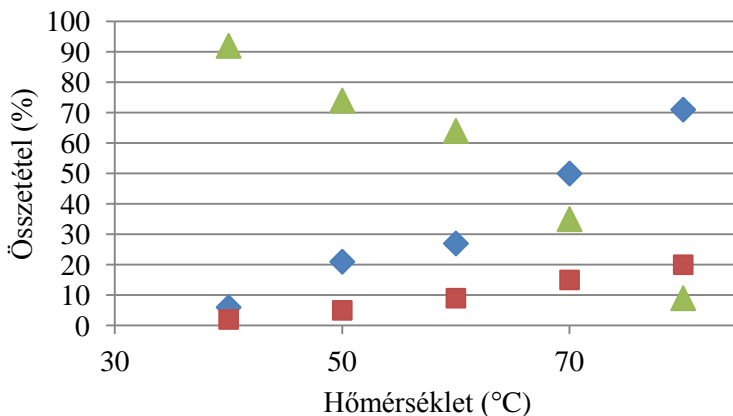
**F5. táblázat:** A BuHSS főbb kötőszögei, °

C6—C1—C2	120,9	N1—C12—C13	110,8
C6—C1—C11	123,5	C12—C13—C13	112,3
C2—C1—C11	115,5	O52w—K1—K2	147,13
O2—C2—C3	121,5	O1W—K1—K2	119,75
O2—C2—C1	122,1	O53—K1—K2	33,91
C3—C2—C1	116,5	O4W—K1—K2	89,47
C4—C3—C2	122,2	O52—K1—K2	66,52
C3—C4—C5	120,7	O51—K1—K2	81,88
C4—C5—C6	118,8	O52—K1—K2	122,80
C4—C5—S5	119,2	S5—K1—K2	47,54
C6—C5—S5	122,0	S5—K1—K2	103,28
C1—C6—C5	120,8	K1—K1—K2	159,81
N1—C11—C1	113,7	K1—K1—K2	106,38



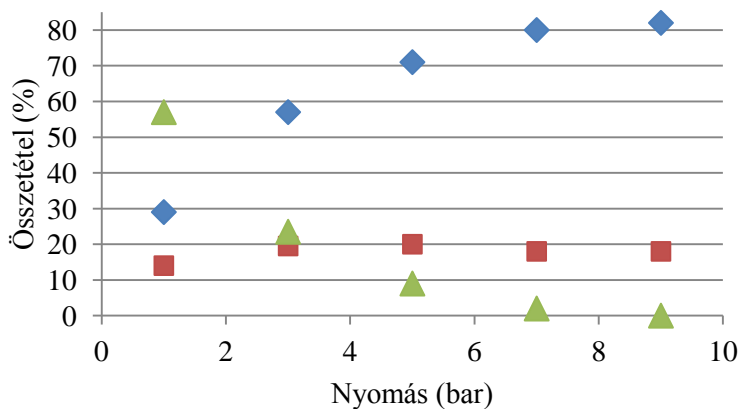
**F2. ábra:** Okt-1-én-3-ol hidrogénezése és redoxi izomerizációja a pH függvényében *in situ* PdHSS katalizátorral

Reakciókörülmények:  $1,25 \cdot 10^{-6}$  mol (0,125 ml) PdHSS,  $0,25 \cdot 10^{-3}$  mol szubsztrátum, 3 ml 0,2 M foszfát puffer, 5 bar  $H_2$ , 60 perc, 80 °C; ◆ – oktán-3-ol; ■ – oktán-3-on; ▲ – okt-1-én-3-ol.



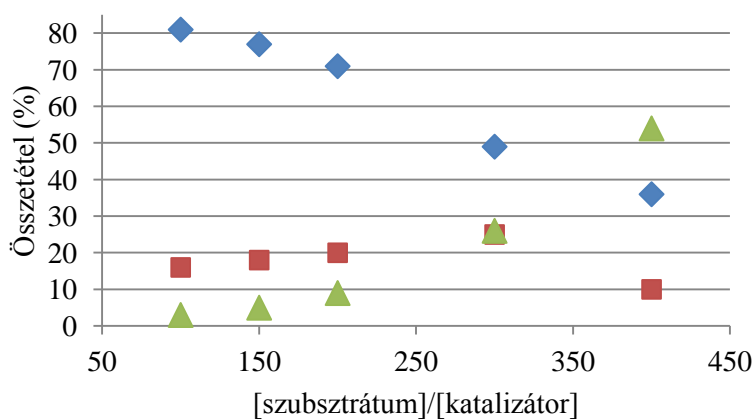
**F3. ábra:** Okt-1-én-3-ol hidrogénezése és redox izomerizációja a hőmérséklet függvényében *in situ* PdHSS katalizátorral

Reakciókörülmények:  $1,25 \cdot 10^{-6}$  mol (0,125 ml) PdHSS,  $0,25 \cdot 10^{-3}$  mol szubsztrátum, 3 ml 0,2 M foszfát puffer pH = 6,05, 5 bar  $H_2$ , 60 perc; ◆ – oktán-3-ol; ■ – oktán-3-on; ▲ – okt-1-én-3-ol.

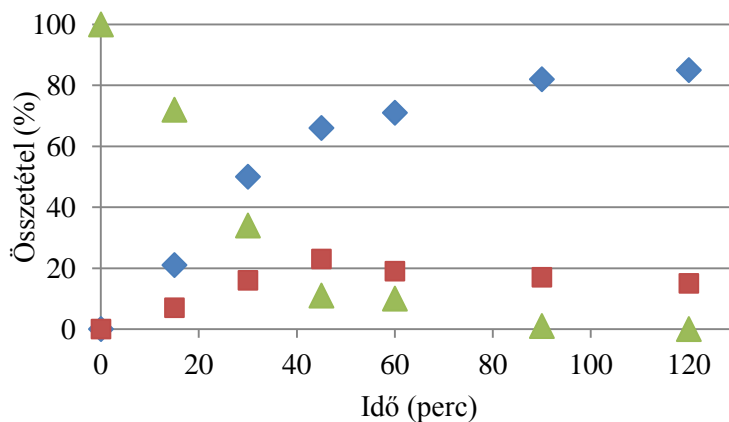


**F4. ábra:** Okt-1-én-3-ol hidrogénezése és redoxi izomerizációja a hidrogénnyomás függvényében *in situ* PdHSS katalizátorral

Reakciókörülmények:  $1,25 \cdot 10^{-6}$  mol (0,125 ml) PdHSS,  $0,25 \cdot 10^{-3}$  mol szubsztrátum, 3 ml 0,2 M foszfát puffer pH = 6,05, 60 perc, 80 °C; ◆ – oktán-3-ol; ■ – oktán-3-on; ▲ – okt-1-én-3-ol.



**F5. ábra:** Okt-1-én-3-ol hidrogénezése és redoxi izomerizációja a [szubsztrátum]/[katalizátor] arány függvényében *in situ* PdHSS katalizátorral  
 Reakciókörülmények:  $0,25 \cdot 10^{-3}$  mol szubsztrátum, 3 ml 0,2 M foszfát puffer pH = 6,05, 5 bar  $H_2$ , 60 perc, 80 °C; ◆ – oktán-3-ol; ■ – oktán-3-on; ▲ – okt-1-én-3-ol.



**F6. ábra:** Okt-1-én-3-ol hidrogénezése és redoxi izomerizációja az idő függvényében *in situ* PdHSS katalizátorral

Reakciókörülmények:  $1,25 \cdot 10^{-6}$  mol (0,125 ml) PdHSS,  $0,25 \cdot 10^{-3}$  mol szubsztrátum, 3 ml 0,2 M foszfát puffer pH = 6,05, 5 bar  $H_2$ , 80 °C; ◆ – oktán-3-ol; ■ – oktán-3-on; ▲ – okt-1-én-3-ol.