



1949

Vízoldható tetrahidroszalén komplexek előállítása és egyes katalitikus sajátságaik

Egyetemi doktori (PhD) értekezés

Bunda Szilvia

Témavezető: Prof. Dr. Joó Ferenc

DEBRECENI EGYETEM

Természettudományi és Informatikai Doktori Tanács

Kémia Tudományok Doktori Iskola

Debrecen, 2022

Ezen értekezést a Debreceni Egyetem Természettudományi és Informatikai Doktori Tanács Kémia Tudományok Doktori Iskola Reakciókinetika és katalízis (K/1) programja keretében készítettem a Debreceni Egyetem természettudományi/műszaki doktori (PhD) fokozatának elnyerése céljából. Nyilatkozom arról, hogy a tézisekben leírt eredmények nem képezik más PhD disszertáció részét.

Debrecen, 2022. 08. 15.

a jelölt aláírása

Bunda Szilvia

*Tanúsítom, hogy **Bunda Szilvia** doktorjelölt 2017 - 2021 között a fent megnevezett Doktori Iskola Reakciókinetika és katalízis (K/1) programjának keretében irányításommal végezte munkáját. Az értekezésben foglalt eredményekhez a jelölt önálló alkotó tevékenységével meghatározóan hozzájárult. Nyilatkozom továbbá arról, hogy a tézisekben leírt eredmények nem képezik más PhD disszertáció részét.*

Az értekezés elfogadását javasolom.

Debrecen, 2022. 08. 15.

a témavezető aláírása

Prof. Dr. Joó Ferenc

Vízoldható tetrahidroszalén komplexek előállítása és egyes katalitikus sajátságai

Értekezés a doktori (PhD) fokozat megszerzése érdekében
a Kémia tudományágban

Írta: **Bunda Szilvia** okleveles vegyész

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

Témavezető: **Prof. Dr. Joó Ferenc**

Az értekezés bírálói:

Dr.

Dr.

A bírálóbizottság:

elnök: Dr.

tagok: Dr.

Dr.

Dr.

Dr.

Az értekezés védésének időpontja: 2022.

Köszönetnyilvánítás

Szavakkal ki se lehet fejezni mennyi mindent köszönhetek témavezetőmnek, Prof. Dr. Joó Ferencnek. Hálás szívvel köszönöm, hogy lehetőséget adott nekem és mindig hitt bennem. Köszönöm, hogy irányított, inspirált, és sokszor megmutatta a helyes utat.

El sem tudom mondani, mennyit segített nekem Dr. Udvardy Antal. Ha valami gondom akadt, rá bármikor számíthattam. Megosztotta velem tapasztalatait, és hasznos tanácsokkal segített. A hosszú napok után is volt türelme hozzám, és ezt soha nem fogom elfelejteni neki, de szerintem ő se. Köszönök mindent, Tóni!

Dr. Voronova Krisztina a konzulensem és barátom, ehhez azt hiszem nem is kell többet mondanom. Miatta kezdtem el a tanszéken dolgozni és a PhD elkezdésében is nagy része volt. Rengeteg szakmai és emberi segítséget kaptam tőle akkor, amikor nagyon-nagy szükségem volt rá.

Nagyon sokat köszönhetek Dr. Lihi Norbertnek. Annyi segítséget és biztatást kaptam tőle, ami elmondhatatlan. Nem túlzás azt mondani, hogy nélküle most nem lenne teljes a disszertációm.

Hálás vagyok Dr. Kathó Ágnesnek a tanácsaiért; ötleteivel és alaposágával mindig a segítségemre volt.

Köszönettel tartozom Dr. Purgel Mihálynak az értékes szakmai beszélgetésekért, számításaiért és tanácsaiért.

Prof. Dr. Bazsa György stilisztikai tanácsaira mind a mai napig hálásan gondolok. Nagyon köszönöm Dr. Nagy Tibornak, Prof. Dr. Gáspár Attilának és Nagy Cynthiának az ESI-MS, Dr. Baranyai Edinának és Harangi Sándornak az ICP-OES, Dr. Bényei Attilának és Dr. Kovács Évának a röntgenkrisztallográfiás mérésekben, Dr. Kiss Attilának az elemanalízis mérésekben, Dr. May Nórának az ESP mérésekben, valamint Prof. Dr. Bányai Istvánnak és Nyul Dávidnak az NMR mérésekben nyújtott önzetlen segítségét.

Köszönöm volt és jelenlegi szakdolgozóimnak: Kiss Tímeának, Varga Anikónak, Kiss Boglárkának, Hámori Ákosnak és Sajbán Somának az együtt töltött időt.

Köszönet illeti Román Istvánnét a hivatalos ügyek intézésében nyújtott számtalan segítségért.

Ezúton szeretnék köszönetet mondani Dr. Papp Gábornak és a Homogén Katalízis Kutatócsoport minden egykori és jelenlegi munkatársának, hogy munkám során mindig segítettek és hasznos tanácsokkal láttak el.

Hálásan köszönöm Dr. Kálmán Ferencnek, hogy megtanulhattam az életben milyen fontos is a kitartás.

Köszönettel tartozom a Fizikai Kémiai Tanszék vezetőjének Dr. Tircsó Gyulának, amiért lehetővé tette számomra a doktori értekezésem elkészítését a tanszékünkön.

Nem sikerült volna a munkám a barátaim támogatása nélkül, akiknek köszönöm önzetlen támogatásukat.

Szívből köszönöm imádott családomnak, hogy egyetemi és doktori képzésem alatt végig mellettem álltak.

Örökre hálás leszek a szüleimnek azért, hogy a legjobb tudásuk szerint felneveltek és szerettek. Szeretném ezt az értekezést az ő emlékükné ajánlani, hiszen mindig velem voltak, vannak és lesznek.

Még egyszer köszönöm mindenki segítségét és támogatását!

A kutatás a GINOP-2.3.2-15-2016-00008 és a GINOP-2.3.3-15-2016-00004 számú projekt keretében, az Európai Unió támogatásával, az Európai Regionális Fejlesztési Alap társfinanszírozásával valósult meg.

Köszönöm a támogatást a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs alaphoz (NKFI-FK128333) és a Technológiai Minisztérium ED_18-1-2019-0028, Járműipari fejlesztési programjának is.

A dolgozat az Innovációs és Technológiai Minisztérium ÚNKP-19-3 kódszámú Új Nemzeti Kiválóság Programjának szakmai támogatásával készült.



DEBRECENI
EGYETEM



Debreceni
Kémiai
K+F Műhely

SZÉCHENYI 



MAGYARORSZÁG
KORMÁNYA

Európai Unió
Európai Regionális
Fejlesztési Alap



BEFEKTETÉS A JÖVŐBE

Tartalomjegyzék

Köszönetnyilvánítás

Az értekezésben használt rövidítések

<i>1. Bevezetés és célkitűzések</i>	1
<i>2. Irodalmi áttekintés</i>	3
<i>2.1 Szalén és szalán típusú ligandumok és fémkomplexeik előállítása és jellemzése</i>	3
<i>2.2 Szalén és szalán ligandumú átmenetifém-komplexek, valamint azok katalitikus alkalmazása</i>	8
<i>2.2.1 Szén-szén keresztkapcsolási reakciók</i>	10
<i>2.2.2 Suzuki-Miyaura kapcsolási reakció</i>	10
<i>2.2.3 Henry-reakció</i>	12
<i>2.2.4 Szalének és szalánok Pd(II)-ionokkal képzett komplexei</i>	13
<i>2.2.5 Egyéb Pd(II)-komplexek alkalmazása vizes közegű katalízisben</i>	16
<i>2.2.6 N₂O₂ típusú ligandumok Ni(II)- és Cu(II)-komplexei és katalitikus alkalmazásuk</i>	18
<i>3. Kísérleti rész</i>	22
<i>3.1 Felhasznált anyagok, vegyszerek</i>	22
<i>3.2 Vizsgálati módszerek</i>	23
<i>3.2.1 Az előállított anyagok jellemzésére használt módszerek</i>	23
<i>3.2.2 A szulfonált szalán ligandumok protonálási állandóinak (pK_a) és a fémkomplexeik (Pd, Ni, Cu) stabilitási állandóinak pH-potenciometriás meghatározása</i>	24
<i>3.3 Katalitikus reakciók kivitelezése és analízise</i>	25
<i>3.3.1 A Suzuki-Miyaura kapcsolási reakció kivitelezése és analízise</i>	25
<i>3.3.2 Hidrogénezési és redox izomerizációs reakció kivitelezése és analízise</i>	26
<i>3.3.3 A Henry-reakció kivitelezése és analízise</i>	27

4. A ligandumok és komplexeik előállítása és jellemzése.....	28
4.1 Szalén típusú ligandumok előállításának általános leírása	28
4.2 Szalén típusú ligandumok előállításának általános leírása.....	31
4.3 Szulfonált szalén típusú ligandumok előállításának általános leírása	34
4.4 Vízoldható Pd(II)-szulfonált szalén komplexek előállítása oldatfázisú és mechanokémiai módszerekkel	38
4.4.1 Oldatfázisú előállítás.....	38
4.4.2 Mechanokémiai előállítás	38
4.5 Vízoldható Ni(II)-szulfonált szalén komplexek előállítása.....	41
4.6 Vízoldható Cu(II)-szulfonált szalén komplexek előállítása.....	42
5. Eredmények és értékelésük.....	43
5.1 Szulfonált szalén típusú ligandumok előállítása és jellemzése	43
5.1.1 Szulfonált szalénok szerkezetigazolása egykristály röntgendiffrakcióval	44
5.1.2 Koordinációs kémia és katalízis kapcsolata: oldategyensúlyi vizsgálatok	45
5.1.3 Szulfonált szalén típusú ligandumok sav-bázis tulajdonságai	46
5.1.4 Szulfonált szalén típusú ligandumok NMR-pH titrálása.....	48
5.2 Pd(II)-szulfoszalén komplexek	49
5.2.1 Szulfonált szalén ligandumok Pd(II)-komplexeinek képződése és egyensúlyi jellemzői vizes oldatban.....	49
5.2.2 Szulfonált szalén ligandumok Pd(II)-komplexeinek előállítása és jellemzése	52
5.2.2.1 Szulfonált szalén ligandumok Pd(II)-komplexeinek egykristály röntgendiffrakciós meghatározása.....	53
5.2.3 Pd(II)-szulfonált szalén komplexek alkalmazása vizes közegű Suzuki-Miyaura keresztkapcsolási reakciók katalizátoraként	55

5.2.4 $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{HSS})]$ alkalmazása hidrogénezés és redox izomerizáció katalízisére	73
5.3 Ni(II) -szulfoszalán komplexek	76
5.3.1 Szulfonált szalán ligandumok Ni(II) -komplexeinek képződése és egyensúlyi jellemzői vizes oldatban.....	76
5.3.2 Szulfonált szalán ligandumok Ni(II) -komplexeinek előállítása és jellemzése	77
5.3.3 $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{HSS})]$ katalizátor alkalmazása okt-1-én-3-ol hidrogénezésére..	78
5.3.4 $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{HSS})]$ katalizátor alkalmazása esztragol hidrogénezésére	80
5.4 Cu(II) -szulfoszalán komplexek	85
5.4.1 Szulfonált szalán ligandumok Cu(II) -komplexeinek képződése és egyensúlyi jellemzői vizes oldatban.....	85
5.4.2 Szulfonált szalán ligandumok Cu(II) -komplexeinek előállítása és jellemzése	88
5.4.2.1 Szulfonált szalán ligandumok Cu(II) komplexeinek ESR spektroszkópiás vizsgálata	89
5.4.2.2 Szulfonált szalán ligandumok Cu(II) -komplexeinek egykristály röntgendiffrakciós meghatározása	92
5.4.3 Szulfonált szalán ligandumok Cu(II) -komplexeinek katalitikus tulajdonságai a Henry-reakcióban.....	93
6. Összefoglalás.....	96
7. Summary.....	102
Hivatkozott irodalmak jegyzéke	108
Saját publikációk jegyzéke	118
Függelék	

Az értekezésben használt rövidítések

BuHS	<i>N,N'</i> -bisz(2-hidroxibenzil)-1,4-diaminobután
BuHSS	<i>N,N'</i> -bisz(2-hidroxibenzil-5-szulfonát)-1,4-diaminobután
BuS	<i>N,N'</i> -bisz(szalicilidén)-1,4-diaminobután
<i>cisz</i> -CyHS	<i>N,N'</i> -bisz(2-hidroxibenzil)- <i>cisz</i> -1,2-diaminociklohexán
<i>cisz</i> -CyHSS	<i>N,N'</i> -bisz(2-hidroxibenzil-5-szulfonát)- <i>cisz</i> -1,2-diaminociklohexán
<i>cisz</i> -CyS	<i>N,N'</i> -bisz(szalicilidén)- <i>cisz</i> -1,2-diaminociklohexán
DMF	dimetil-formamid
dPhHS	1,2-difenil- <i>N,N'</i> -bisz(2-hidroxibenzil)-1,2-diaminoetán
dPhHSS	1,2-difenil- <i>N,N'</i> -bisz(2-hidroxibenzil-5-szulfonát)-1,2-diaminoetán
dPhS	1,2-difenil- <i>N,N'</i> -bisz(szalicilidén)-1,2-diaminoetán
DSS	trimetil-szilil-propánszulfonát nátrium sója
ESR	elektronspin rezonancia spektroszkópia
ESI-MS	elektroporlasztásos ionizációs tömegspektrometria
FID	lángionizációs detektor
GC	gázkromatográfia
HexHS	<i>N,N'</i> -bisz(2-hidroxibenzil)-1,6-diaminohexán
HexHSS	<i>N,N'</i> -bisz(2-hidroxibenzil-5-szulfonát)-1,6-diaminohexán
HexS	<i>N,N'</i> -bisz(szalicilidén)-1,6-diaminohexán
HS (szalán)	<i>N,N'</i> -bisz(2-hidroxibenzil)-1,2-diaminoetán
HSS	<i>N,N'</i> -bisz(2-hidroxibenzil-5-szulfonát)-1,2-diaminoetán

ICP-OES	induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrometria
K ₂ [Ni(HSS)]	HSS nikkell komplexé
K ₂ [Ni(CyHSS)]	CyHSS nikkell komplexé
K ₂ [Ni(dPhHSS)]	dPhHSS nikkell komplexé
<i>m</i> -PhHS	<i>N,N'</i> -bisz(2-hidroxibenzil)- <i>m</i> -feniléndiamin
<i>m</i> -PhHSS	<i>N,N'</i> -bisz(2-hidroxibenzil-5-szulfonát)- <i>m</i> -feniléndiamin
<i>m</i> -PhS	<i>N,N'</i> -bisz(szalicilidén)- <i>m</i> -feniléndiamin
Na ₂ [Cu(BuHSS)]	BuHSS réz komplexé
Na ₂ [Cu(<i>cisz</i> -CyHSS)]	<i>cisz</i> -CyHSS réz komplexé
Na ₂ [Cu(dPhHSS)]	dPhHSS réz komplexé
Na ₂ [Cu(HSS)]	HSS réz komplexé
Na ₂ [Cu(PrHSS)]	PrHSS réz komplexé
Na ₂ [Cu(CyHSS)]	CyHSS réz komplexé
Na ₂ [Cu(<i>transz</i> -CyHSS)]	<i>transz</i> -CyHSS réz komplexé
Na ₂ [Pd(BuHSS)]	BuHSS palládium komplexé
Na ₂ [Pd(<i>cisz</i> -CyHSS)]	<i>cisz</i> -CyHSS palládium komplexé
Na ₂ [Pd(dPhHSS)]	dPhHSS palládium komplexé
Na ₂ [Pd(HSS)]	HSS palládium komplexé
Na ₂ [Pd(<i>m</i> -PhHSS)]	<i>meta</i> -PhHSS palládium komplexé
Na ₂ [Pd(PrHSS)]	PrHSS palládium komplexé
Na ₂ [Pd(CyHSS)]	CyHSS palládium komplexé
Na ₂ [Pd(<i>transz</i> -CyHSS)]	<i>transz</i> -CyHSS palládium komplexé
NMR	mágneses magrezonancia spektroszkópia
<i>o</i> -PhHS	<i>N,N'</i> -bisz(2-hidroxibenzil)- <i>o</i> -feniléndiamin
<i>o</i> -PhHSS	<i>N,N'</i> -bisz(2-hidroxibenzil-5-szulfonát)- <i>o</i> -feniléndiamin
<i>o</i> -PhS	<i>N,N'</i> -bisz(szalicilidén)- <i>o</i> -feniléndiamin
PentHS	<i>N,N'</i> -bisz(2-hidroxibenzil)-1,5-diaminopentán

PentHSS	<i>N,N'</i> -bisz(2-hidroxibenzil-5-szulfonát)-1,5-diaminopentán
PentS	<i>N,N'</i> -bisz(szalicilidén)-1,5-diaminopentán
<i>p</i> -PhHS	<i>N,N'</i> -bisz(2-hidroxibenzil)- <i>p</i> -feniléndiamin
<i>p</i> -PhHSS	<i>N,N'</i> -bisz(2-hidroxibenzil-5-szulfonát)- <i>p</i> -feniléndiamin
<i>p</i> -PhS	<i>N,N'</i> -bisz(szalicilidén)- <i>p</i> -feniléndiamin
PrHS	<i>N,N'</i> -bisz(2-hidroxibenzil)-1,3-diaminopropán
PrHSS	<i>N,N'</i> -bisz(2-hidroxibenzil-5-szulfonát)-1,3-diaminopropán
PrS	<i>N,N'</i> -bisz(szalicilidén)-1,3-diaminopropán
CyHS	<i>N,N'</i> -bisz(2-hidroxibenzil)-1,2-diaminociklohexán
CyHSS	<i>N,N'</i> -bisz(2-hidroxibenzil-5-szulfonát)-1,2-diaminociklohexán
CyS	<i>N,N'</i> -bisz(szalicilidén)-1,2-diaminociklohexán
S (szalén)	<i>N,N'</i> -bisz(szalicilidén)-1,2-diaminoetán
SDS	nátrium-dodecil-szulfát
TOF	időegységre jutó katalitikus ciklusok száma (h ⁻¹)
<i>transz</i> -CyHS	<i>N,N'</i> -bisz(2-hidroxibenzil)- <i>transz</i> -1,2-diaminociklohexán
<i>transz</i> -CyHSS	<i>N,N'</i> -bisz(2-hidroxibenzil-5-szulfonát)- <i>transz</i> -1,2-diaminociklohexán
<i>transz</i> -CyS	<i>N,N'</i> -bisz(szalicilidén)- <i>transz</i> -1,2-diaminociklohexán

1. Bevezetés és célkitűzések

Állandó kihívást jelent minden vegyész számára olyan eljárások kifejlesztése, melyek nemcsak hatékonyak, adott esetben szelektívek és nagy hozamúak, hanem környezetbarátak is.

Lehetőségeink szerint törekednünk kell a mérgező oldószerek kiváltására, az enyhe és optimalizált reakciókörülmények, katalizátorok, és nagy atomhatékonysággal végbemenő reakciók alkalmazására.

Hasznos lehetne a veszélyes szerves oldószerek jobb tulajdonságokkal rendelkező biooldószerekre, szuperkritikus vagy ionos folyadékokra történő cseréje. Azonban ezen oldószerek kezelésének nehézsége és magas költsége gátat szab széleskörű elterjedésüknek.

A „zöld kémia” alapelvei alapján szintén járható út lehetne a fémkomplexek oldószерmentes előállításának és katalitikus reakcióinak kivitelezése. Azonban az esetek többségében nehéz megtalálni a megfelelő reakciókörülményeket, és a nem jól kiválasztott körülmények miatt a reakciók reprodukálhatatlanná válhatnak.

Környezettudatos és gazdaságilag is kedvező, ha a drága szerves oldószerek helyett vizet alkalmazunk. Nem csak oldószerként lehet szerepe, hanem részt is vehet a reakciókban, így akár gyorsíthatja is a termékek képződését. Azonban önmagában nem képes megoldani minden problémánkat.

A kutatásaim átfogó célja volt a környezetre kevésbé ártalmas, új, hatékony katalitikus reakciók és a hozzájuk alkalmazható ligandumok és katalizátorok tervezése és szintézise. E cél megvalósításának érdekében vízoldható (hidrolitikusan stabil) N2O2 típusú szulfonált szalán ligandumok és palládiummal képzett komplexeinek előállítását terveztem, és ezek felhasználásával vizsgáltam vizes közegben a Suzuki-Miyaura kapcsolást, ill. vizes-szerves kétfázisú rendszerekben lejátszódó hidrogénezési reakciókat.

A doktori kutatásom célja volt a komplexképződés és katalitikus tulajdonságok vizsgálatának kiterjesztése más olcsóbb fémionokra is, elsősorban a Ni(II)- és Cu(II)-esetekre, és az új komplexek alkalmazása szintetikus fontos reakciók (hidrogénezés, hidrogén átvitel, hidratálás, C-C keresztkapcsolás, Henry-reakció) katalízisére vizes közegben.

Célul tűztem ki az általam előállított szulfonált szalán ligandumok és azok átmenetifém-komplexeinek oldategyensúlyi jellemzését (pH-potenciometria, ^1H -NMR és ^{13}C -NMR-titrálás, UV-Vis és ESR spektroszkópia). Ezen vizsgálatok nagyban elősegíthetik a különböző átmenetifém-komplexek előállítását és katalitikus tulajdonságaik megértését, valamint az egyes reakciók mechanizmusának vizsgálatát is.

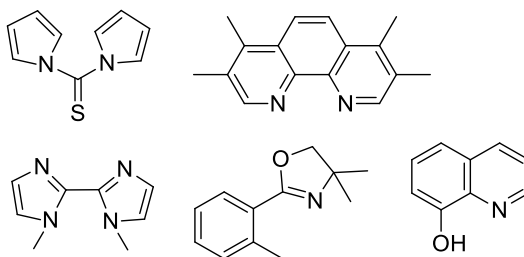
A katalitikus reakciók feldolgozásánál, beleértve a termékanalízist is, gyakran elkerülhetetlen a szerves oldószerek alkalmazása. Az irodalomban csak néhány olyan példát találhatunk, amelyek során az analitikai tisztaságú termékek szerves oldószer felhasználása nélkül is izolálhatóak [1, 2]. Ezért célom volt olyan módszer fejlesztése, mely a Suzuki-Miyaura kapcsolás során kiváló hozammal keletkező biaril-származékok előállítását és tisztítását szerves oldószer alkalmazása nélkül is lehetővé teszi.

Kutatásaim további célja volt az új átmenetifém-komplexek ismételt felhasználásának vizsgálata több egymást követő reakcióban, aminek gazdasági és környezeti vonatkozásai egyaránt fontosak.

2. Irodalmi áttekintés

2.1 Szalén és szalán típusú ligandumok és fémkomplexeik előállítása és jellemzése

A homogén katalízisben fontos szerepet játszanak a foszfin ligandumok, azonban legtöbbjük levegő- és nedvességérzékeny. A P-C kötés bomlása már alacsony hőmérsékleten is bekövetkezhet, ami akár a ligandum és ezáltal a katalizátor bomlásához is vezethet. Ezért hosszabb idő óta kiterjedt kutatások történtek olyan katalizátorok fejlesztésére, amelyek olcsó, nem foszfin típusú ligandumokat tartalmaznak (1. ábra).

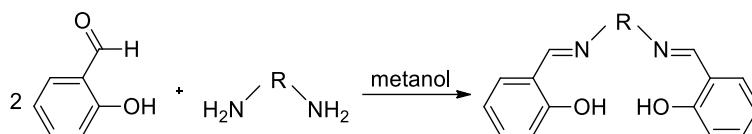


1. ábra: Gyakran használt nem foszfin típusú ligandumok

Sok más mellett, a nem P-donor ligandumok közé tartoznak például az N-heterociklusos karbén vegyületek [3], a tiokarbamidok [4], a fenantrolinok [5] biszimidazolak és biszpiridinek [6], a hidrazonok [7] és a Schiff-bázisok [8].

Régóta ismertek a Schiff-bázis típusú kelátképző N_2O_2 ligandumok, melyek könnyen és olcsón előállíthatóak aldehidek és primer aminok kondenzációs reakciójával [9]. A koordinációs kémiában és a homogén katalízis területén egyaránt gyakran előfordulnak, mivel az imincsoport nitrogénje bázikus, és emellett π -akceptor tulajdonságokat is mutat. A különféle diaminokkal képzett bisz-származékokat – melyek számos fémionnal komplexet képeznek – szalén típusú vegyületeknek hívják. Sokféleségük és szerkezetük változékonysága miatt alkalmasak a különböző fémionok koordinálására, olyan komplexeket eredményezve, melyek

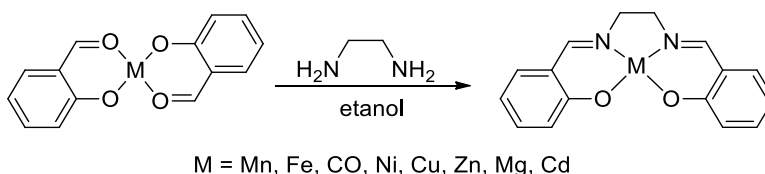
széleskörűen alkalmazhatók biológiai rendszerekben vagy ipari folyamatokban is [10].



2. ábra: A szalén típusú ligandumok előállítása

A szalén típusú ligandumok – melyek nevüket a szalicilaldehid és az etilén-diamin rövidítéséből kapták – az aromás szalicilaldehid (vagy származékai) és a megfelelő diamin kondenzációjával könnyen előállíthatóak (**2. ábra**). Jól ismert kétfogú kelátképző már maga az etilén-diamin is, melyben a két nitrogénatom nemkötő elektronpárja koordinálódik a központi ionhoz.

Az irodalomban ismert szalén vegyületek képzéséhez többnyire etilén-diamint vagy o-fenilén-diamint használnak, és azonos eljárást alkalmaznak mind az alifás, mind az aromás diaminok esetén. Az első szalént tartalmazó fémkomplexe – a ligandumok előzetes kinyerése nélkül – a megfelelő átmenetifém sókkal Pfeiffer és munkatársai állították elő [11].

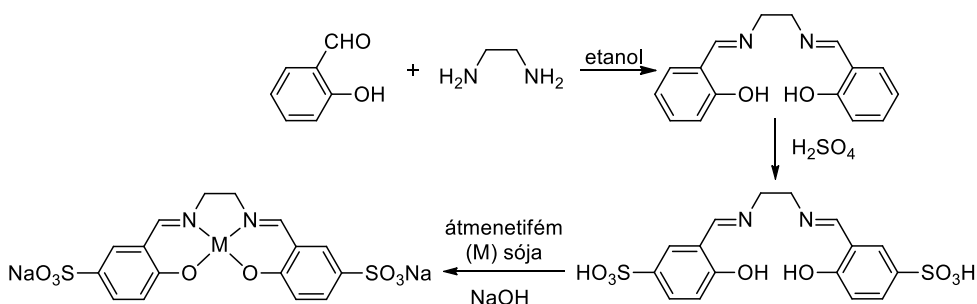


3. ábra: Az első szalént tartalmazó átmenetifém-komplexe előállítása

Az eljárás során a szalicilaldehidet eldolgozták a megfelelő fém sójával majd hozzácepegtették az etilén-diamin etanolos oldatát (**3. ábra**). Mivel a komplexek tisztítása nehéz volt, ezért ezt követően már bevett eljárás lett a ligandumok előzetes kipreparálása, és ezen túl a C=N kettős kötés redukciója. Az így képződött, két szekunder amin egységet tartalmazó ligandumok alkotják a szalénok csoportját [11].

Jellegzetes kémiai sajátsága ezen ligandumoknak és komplexeiknek is, hogy vízben nem oldódnak, azonban valamilyen poláris vagy ionos funkciós csoport (pl. $-\text{SO}_3^-$) beépítésével könnyen vízoldhatóvá tehetőek. A szulfonsavcsoport bevitelére két módszert is kidolgoztak [12].

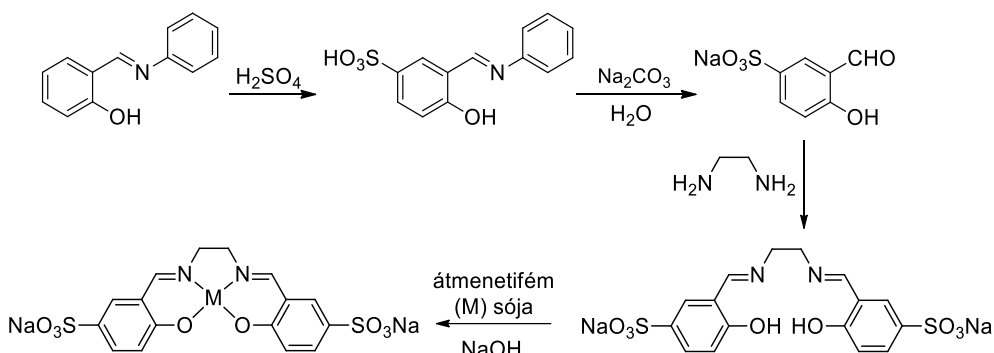
Mukherjee és munkatársai először a szalicilaldehid etilén-diaminnal képzett vegyületét állították elő, ezt tömény kénsavval szulfonálták, végül pedig a terméket reagáltatták a megfelelő átmenetifém sóval ($M = \text{Fe}$) [13]. A folyamat során azonban csak kis hozammal sikerült kinyerniük a vízoldható fémkomplexet (**4. ábra**), ugyanis a tömény kénsav hatására a szalén imin ($\text{C}=\text{N}$) kötése jelentős mértékben hidrolizáltak [13, 14].



4. ábra: A szulfonált szalén típusú ligandumok és fémkomplexeik előállítása

Mukherjee és munkatársai szerint

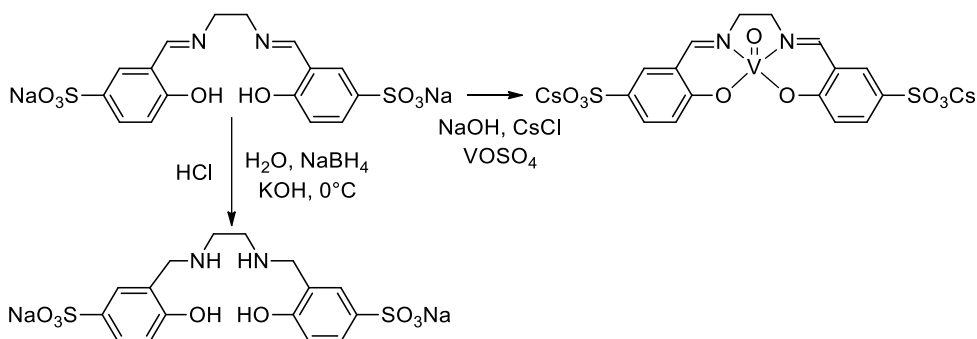
Langenbeck és Oehler jobb kitermeléssel bíró eljárást dolgozott ki a szulfonált szalén és fémkomplexének előállítására [14]. Kiindulási anyagként szalicilidén-anilint használtak majd ezt kénsavval szulfonálták. Az anilin védőcsoport eltávolítása céljából forró vizet és nátrium-karbonát vizes oldatát adták az elegyhez. A felszabaduló szén-dioxid spontán eltávoztása után inert gázzal is átbuborékolatták az elegyet. Az így kapott 3-formil-4-hidroxi-benzolszulfonsav nátrium sóját izolálták, és reagáltatták a megfelelő diaminnal végül pedig az alkalmas átmenetifém sóval ($M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$), így előállítva a szulfonált szalént tartalmazó fémkomplexet (**5. ábra**).



5. ábra: A szulfonált szalén típusú ligandumok és fémkomplexeik előállítása

Langenbeck és Oehler szerint

Correia és munkatársai NMR spektroszkópiás és pH-potenciometriás mérésekkel vizsgálták az *N,N'*-bisz(szalicilidén)-1,2-diaminoetán alapvázat tartalmazó szalén vízben oldódó szulfonált származékát, valamint vanádium komplexét is [15]. Azonban arra jutottak, hogy vizes oldatban (már víz/DMSO elegyében is) jelentős a hidrolízis mértéke a teljes vizsgálható pH tartományban [16]. Azaz vizes oldatban sem a szulfonált szalén ligandum, sem vanádium komplexé nem stabilis [17]. A hidrolízis elkerülése érdekében nátrium-borohidriddel redukálták a szulfonált szalén imin kötését, amikor is a szulfonált szalánt nyerték (**6. ábra**). Az iminocsoport redukciójával kiküszöbölték a ligandum hidrolitikus instabilitását.

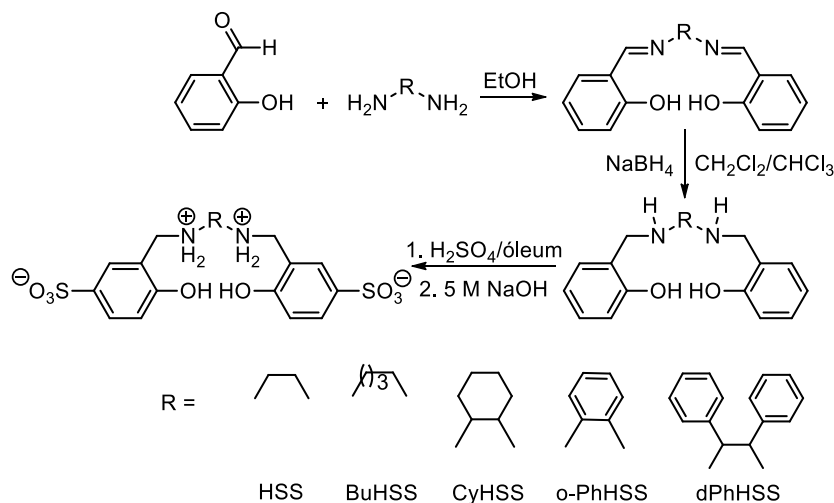


6. ábra: Szulfonált szalén redukálása, valamint vanádium komplexének előállítása

Correia és munkatársai szerint

Ugyanakkor a redukált szalén (azaz a szalán) szerkezete flexibilisebb, és a ligandum nem kényszerül arra, hogy síkban maradjon, amikor egy fémionhoz koordinálódik. További vizsgálataik során Correia és munkatársai számos más N_2O_2 típusú ligandum nikkel- és rézkomplexével foglalkoztak [18].

2013-ban Joó és Voronova a szulfonált szalán ligandumok előállítására a korábbiaknál egyszerűbb és nagyobb kitermelést biztosító módszert fejlesztett ki [19]. Az eljárás újdonsága, hogy a szalicilaldehid és a megfelelő diamin kondenzációs reakciójával előállított szalén imin kötéseit nátrium-borohidrides redukciója révén kapott szalánt kénsav és óleum elegyében, jeges hűtés mellett szulfonálták. Végül nátrium-hidroxid oldattal semlegesítették a reakcióelegyet. A szulfonált szalán ligandum szabad savi (ikerionos) formáját úgy tudták kinyerni, hogy a vizes oldatának pH-ját 5-re állították (**7. ábra**). Az enyhén savas oldatából kivált ikerionos forma vízben tulajdonképpen oldhatatlan, azonban nagyobb pH-értéken deprotonálódik, és a kialakuló nátrium só már jól oldódik. Ezzel a módszerrel, öt ilyen típusú szalént, szalánt és szulfonált származékukat állították elő [20, 21].



7. ábra: Szulfoszalán ligandumok előállítása Voronova és munkatársai szerint
(a betűjelek a végterméket jelölik)

A ligandumok és komplexek szintézise során egyre gyakrabban próbálják a többlépéses reakciókat a közttermékek izolálása nélkül elvégezni, csökkentve a reakcióidőt, a kémiai hulladék mennyiségét és az energiafelhasználást is. A komplexek klasszikus oldatfázisú előállítása mellett lehetőségünk van akár teljesen oldószermentes körülmények között végzett mechanokémiai szintézisekre is. Ez történhet speciális golyósmalomban, vagy egy olyan mozsárban, amiben az alapanyagokat alaposan el lehet dolgozni. A reakciók az őrlés által közölt mechanikai energia hatására játszódnak le [22].

Ilyen mechanokémiai módszert sikeresen használtak már számos fémkomplex, köztük pl. *N*-heterociklusos karbén tartalmú palládium komplexek szintézisére. Az oldószerek mellőzése és a termékeknél sok esetben megfigyelt kiváló hozam teszi ezt a módszert környezetbaráttá [23].

2.2 Szalén és szalán ligandumú átmenetifém-komplexek, valamint azok katalitikus alkalmazása

Napjainkig számos N_2O_2 típusú ligandumot és azokat tartalmazó fémkomplexet állítottak már elő. Fejlesztésüknél és megtervezésüknél az egyik fő szempont az, hogy könnyen hozzáférhető és olcsó kiindulási anyagokból viszonylag egyszerűen előállíthatóak legyenek, és nagy stabilitást mutassanak. A homogén és a heterogén katalízis területén is számos folyamatban alkalmaznak N_2O_2 donoratomokat tartalmazó, négyfogú ligandummal képzett fémkomplexeket.

Különösen nagy szereppel bírnak a különböző szalén vagy szalán típusú ligandumokat koordináló átmenetifém-komplexek [24]. Kitűnő katalizátorai lehetnek az allil helyzetű alkilezési reakcióknak [25], vagy az alkének epoxidálási reakcióinak [26], akár enantioszelektív módon is [27]. Használhatók polimerizációs reakciók [28], vagy aszimmetrikus transzfer hidrogénezések katalizátoraként is [29]. Biológiai vizsgálatuk során a daganatellenes hatásukra is fény derült [30].

2.2.1 Szén-szén keresztkapcsolási reakciók

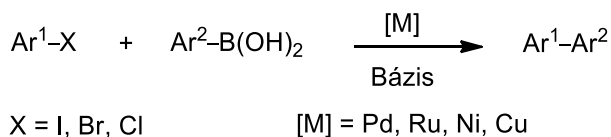
A palládium-katalizált keresztkapcsolási reakciók, mint például a Suzuki-Miyaura [41-43], Sonogashira [44], Heck [45], Stille [46], Kumada [47], Negishi [48], Hiyama [49] és a Henry-reakció [50] forradalmasították a kémiai kutatást és a vegyipart a különböző katalitikus szerves szintézisek terén. Jelentőségüket talán leginkább kifejezi, hogy a 2010-es kémiai Nobel-díjat Richard F. Heck (University of Delaware, USA), Ei-ichi Negishi (Purdue University, USA) és Akira Suzuki (Hokkaido University, Japán) kapták a palládium-katalizált keresztkapcsolási reakciók kutatásában elért felfedezéseikért.

Doktori munkám főleg a vizes közegben végrehajtott, Pd(II)-katalizált Suzuki-Miyaura keresztkapcsolási reakció, valamint a Cu(II)-komplexekkel katalizált Henry-reakció vizsgálatára terjedt ki, így részletesebben csak ezt a két C-C kapcsolási reakciót mutatom be.

2.2.2 Suzuki-Miyaura kapcsolási reakció

Ezt a szintetikus folyamatot 1979-ben dolgozta ki Suzuki és Miyaura egy „*in situ*” előállított Pd-foszfin katalizátor alkalmazásával. Ez a reakció lett azóta az egyik legelterjedtebb keresztkapcsolási módszer új C-C kötés kialakítására.

Gyakran használják biológiailag aktív és természetes anyagok előállítására, így előszeretettel alkalmazza a gyógyszeripar is. Ez annak köszönhető, hogy könnyen hozzáférhető alapanyagokat igényel, és kiváló funkciós csoport toleranciával bír. Általában a reakciókat palládium katalizátor jelenlétében végzik valamilyen foszfin alapú ligandummal.



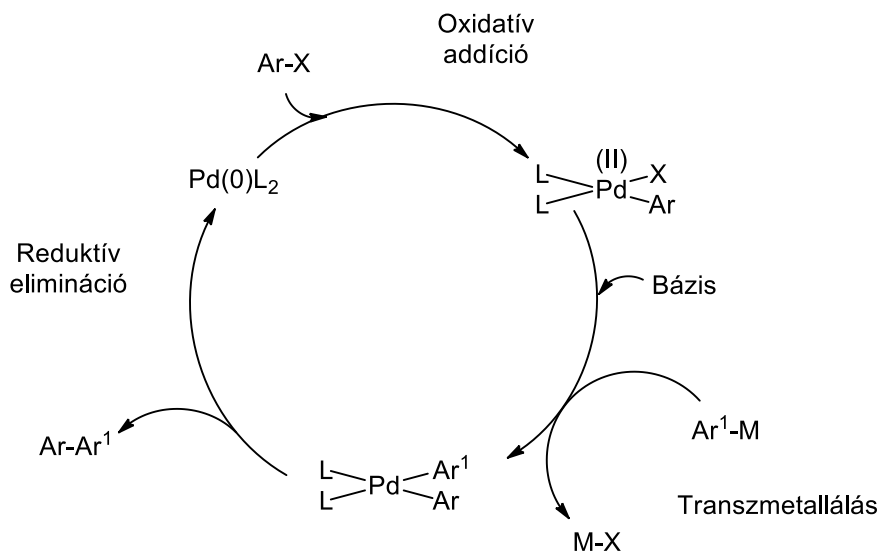
9. ábra: Suzuki-Miyaura kapcsolási reakció általános sémája

Alkalmazási körét tekintve a Suzuki-Miyaura reakció a biaril-származékok szelektív előállításának az egyik leghatékonyabb eszköze. Az alkalmazott aromás boronsav-származékok lényeges tulajdonsága, hogy stabilisak vizes közegben, és akár aerob körülmények között és magas hőmérsékleten is alkalmazhatóak.

Az elmúlt évtizedben számos kutatócsoport írt le kétfázisú folyamatokat Suzuki-Miyaura kapcsolásokra, többek között Buchwald [51], Beller [52], Plenio [53] és Leadbeater [54]. Ezek az eljárások általában vízben oldódó katalizátorok használatán alapulnak.

Lipshutz és munkatársai [55] alternatív megoldásként fázistranszfer katalizátorokat és micelláris rendszereket alkalmaztak.

A Suzuki-Miyaura reakciók számos előnyös tulajdonsága mellett gyakran használnak szerves társoldószereket, nagy katalizátor-mennyiségeket, magas hőmérsékletet, és a termékelegyek sokszor bonyolult oszlopkromatográfiás feldolgozást igényelnek. Továbbá a katalizátorok gyakran okozzák az izolált céltermékek nehézfém-szennyeződését.

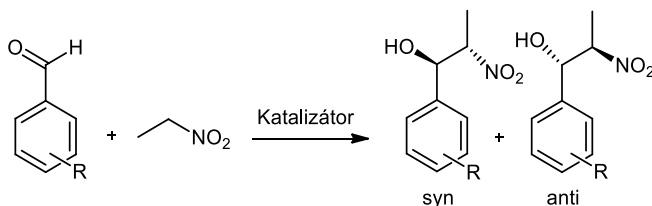


10. ábra: A Suzuki-Miyaura kapcsolat lehetséges mechanizmusa

A keresztkapcsolási reakciók mechanizmusa általánosságban három alapvető lépésből áll: az aril-halogenid oxidatív addíciója, transzmetallálás és a termék redukatív eliminációja (**10. ábra**). Gyakori azonban, hogy a palládium molekuláris állapota a reakció során nem teljesen tisztázott (pl. nanorészecskék képződése sem kizárt).

2.2.3 Henry-reakció

Az 1895-ben felfedezett Henry (nitroaldol) reakció [56] egy karbonil vegyület és egy α -hidrogénatomot hordozó nitroalkán összekapcsolása (**11. ábra**). Széles körben használt C-C kötések kialakítására és β -nitroalkoholok előállítására.



11. ábra: A Henry-reakció általános sémája

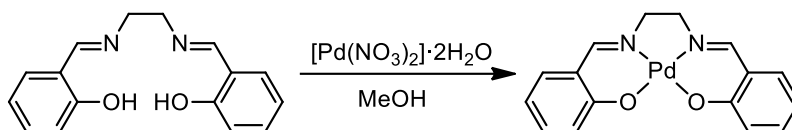
Számos értékes gyógyszeripari alapanyag szintézisének használják [57-59]. A reakció sztereoszelektivitásáról először 1992-ben Shibasaki számolt be [60], de az utóbbi időben is számos közlés jelent meg alkalmazásáról [61], amelyek mutatják a Henry-reakció iránti jelentős érdeklődést.

A reakciót homogén [62] és heterogén katalizátorral [63, 64], valamint ionos folyadékokban is vizsgálták már [65]. Azonban a jó szelektivitás elérése még mindig kihívást jelent, ezért is fontos új, könnyen előállítható és ipari szempontból is olcsó katalizátorok szintézise.

Jelentős eredményeket értek el a Zn(II)- [66], Cr(III)- [67], La(III)- [68] és Co(II)-királis komplexek felhasználásával [69]. Mégis a legtöbb vizsgálatot Cu(II)-komplexekkel folytatták [70].

2.2.4 Szalének és szalánok Pd(II)-ionokkal képzett komplexei

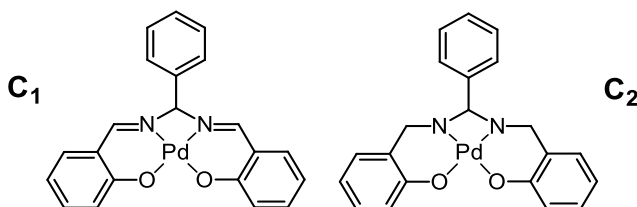
A Pd(II)-szalén komplexet elsőként G. Henrici-Olivé és S. Olivé állította elő [71] (**12. ábra**). A szalén ligandum és a palládium-nitrát metanolban történő reakcióját követően a sárga színű komplex kivált az oldatból. Katalitikus aktivitását alkének hidrogénezési reakcióiban vizsgálták, atmoszférikus nyomású hidrogéngázzal, oldószerként pedig DMF-et alkalmaztak mivel a komplex a legtöbb szerves oldószerben és vízben sem oldható.



12. ábra: Pd(II)-szalén komplex előállítása

Palládium-acetát felhasználásával Borhade és Waghmode hasonló Pd(II)-szalén katalizátorokat állított elő, és vizsgálta ezek katalitikus tulajdonságait Heck, valamint Suzuki-Miyaura kapcsolásban [32]. Oldószerként DMF és víz 1:1 arányú elegyét használták, azonban a katalizátorok nem mutattak aktivitást 80 °C alatt, ezért a reakciókat nagyobb hőmérsékleten (110-130 °C-on) végezték.

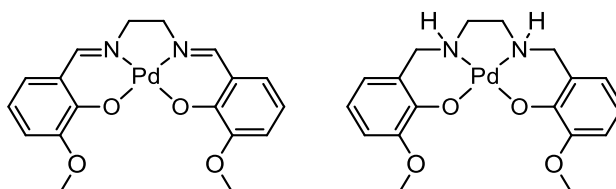
Dewan és munkatársai az *N,N'*-bisz(szalicilidén)-fenilmetán-diimin és redukált amin változatának Pd(II)-komplexét (**13. ábra**) vizsgálta Suzuki-kapcsolásban [72].



13. ábra: Dewan és munkatársai által előállított **C₁** és **C₂** Pd(II)-komplex szerkezete

A reakciókat 2-propanolban, vízben vagy ezek 1:1 arányú elegyében végezték. Megfigyelték, hogy a **C₂**, azaz a szalán komplex aktívabb, mint a **C₁** Schiff-bázis ligandumú komplex. Figyelemreméltó, hogy a C-C kapcsolási reakció vízben is lejátszódik a **C₂** komplex alkalmazásával annak ellenére, hogy ez a vegyület vízben oldhatatlan. A csak vízben végzett reakciók konverziója azonban elmarad a víz-alkohol elegyekben tapasztaltaktól.

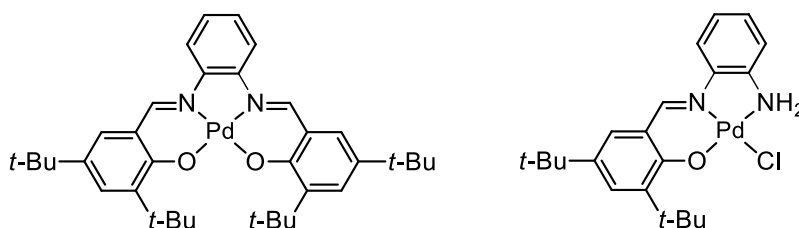
Bao és munkatársai szintén Pd(II)-szalén és -szalán típusú katalizátorok aktivitását vizsgálták sztírol polimerizációs reakciójában [73].



14. ábra: A Bao és munkatársai által használt Pd(II)-szalén és -szalán komplex

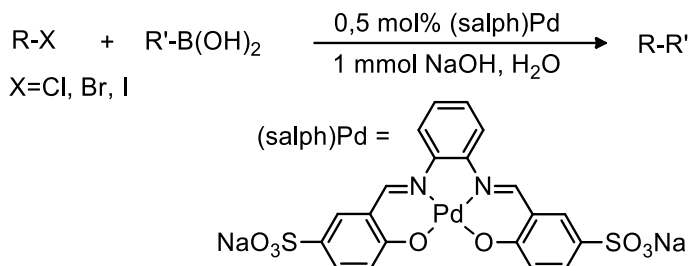
Eredményeik alapján arra jutottak, hogy az amin nitrogént tartalmazó ligandum komplexe katalitikusan aktívabb, mint ezen fémkomplex szalén analógja (**14. ábra**).

He és munkatársai szalén és félszalén ligandumot tartalmazó Pd(II)-komplexek (**15. ábra**) katalitikus aktivitását vizsgálták fluorozott bifenilek előállítására [74]. Oldószerként etanolt, toluolt és dimetil-acetamidot használtak.



15. ábra: Szalén és félszalén ligandumok palládium komplexei

Liu és munkatársai a **16. ábrán** látható vízoldható szulfonált szalén ligandum Pd(II)-komplexét alkalmazták tisztán vizes közegű Suzuki-Miyaura reakcióban [75]. Kipróbálták az iparilag fontos terfenilek előállítására is [76].



16. ábra: A vízoldható (salph)Pd szerkezete és alkalmazása Suzuki-Miyaura reakcióban

Az *o*-tolil-boronsav és *p*-bróm-acetofenon kapcsolását mint modellreakciót vizsgálták az „*in situ*” előállított katalizátorral is (**1. táblázat**). Azt tapasztalták, hogy a preparált komplex aktívabb, mint az „*in situ*” rendszer.

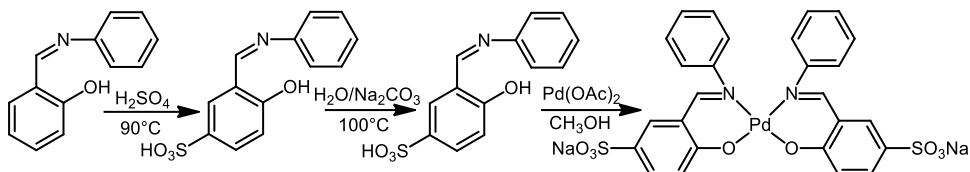
1. táblázat: „*In situ*” és izolált katalizátorok alkalmazása Suzuki-Miyaura reakcióban [75]

mol% [Pd]	Konverzió (%)
L1+ Na ₂ PdCl ₄ (0,5)	90
(salph)Pd (0,5)	99
<i>Reakciókörülmények:</i> 5,0·10 ⁻⁴ mol <i>p</i> -bróm-acetofenon; 7,5·10 ⁻⁴ mol <i>o</i> -tolil-boronsav; 2 ekvivalens NaOH; 1,0 ml H ₂ O; 100 °C; 3 óra	

Joó és Voronova vízben jól oldódó és hidrolitikusan stabilis szulfonált szalén ligandumokat állított elő (**7. ábra**) és ezek palládium komplexeinek aktivitását vizsgálták allil-alkoholok hidrogénezési és redox izomerizációs reakcióiban [19], valamint réz segédkatalizátor hozzáadása nélküli Sonogashira C-C kapcsolási reakcióban [1].

2.2.5 Egyéb Pd(II)-komplexek alkalmazása vizes közegű katalízisben

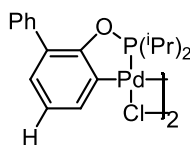
Das és munkatársai vízoldható Pd(II)-komplexet állítottak elő oly módon, hogy a szulfonált szalicilaldehid anilinnel képzett Schiff-bázisát reagáltatták Pd(OAc)₂-tal (**17. ábra**) [77].



17. ábra: Vízoldható Schiff-bázis típusú Pd(II)-komplex [77]

Az így előállított Pd(II)-komplex nem tartozik a szalén- vagy szalán-típusú komplexek körébe, de nagyon hasonló N2O2 koordinációt mutat. Olyan vizes közegű reakciók végrehajtására alkalmazták, melyben nehezen aktiválható klórszármazékokat is sikeresen kapcsoltak különböző boronsavakkal.

Eppinger és munkatársai palladaciklusos komplexekkel vizsgálták a Suzuki-Miyaura kapcsolást (**18. ábra**). A kapcsolt termékek izolálását egyszerű szűréssel, kiváló hozammal és tisztasággal hajtották végre. Ezáltal elkerülték szerves adalékanyagok hozzáadását, amelyeket sokszor nehéz elválasztani a kívánt termékektől. Előnyös módon kihasználták a kiindulási anyagok és termékek oldhatósági különbségeit [2, 31].

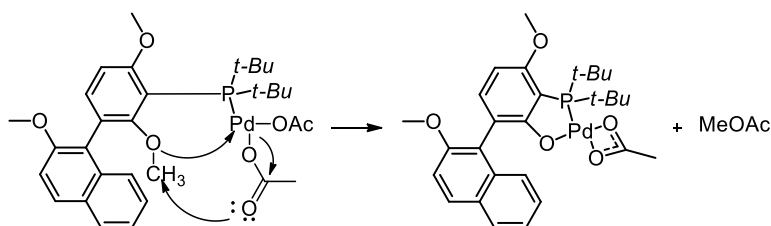


18. ábra: Az Eppinger és munkatársai által használt palladaciklusos komplex

A komplex újrahasznosítása is lehetővé vált, mivel a hozzáadott palládium nagy része a vizes szűrletben maradt. Ezt igazolták az izolált termékek tisztaságát ellenőrző ICP-OES mérések is. A biaril termékek

Pd-szennyezettsége 1,1 és 28,6 ppm között volt, azaz a katalizátor kevesebb, mint 15%-a maradt a termékben [31].

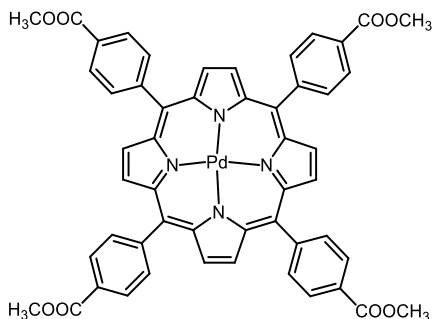
Lipshutz és munkatársai könnyen szintetizálható és módosítható *P,O* kétfogú Pd(II)-komplexekről számoltak be (**19. ábra**), melyek alkalmasak a Suzuki-Miyaura kapcsoláshoz etil-acetátban, vagy vizes micellás körülmények között. Az etil-acetát nem tipikus oldószer választás, az irodalomban kedvelt etil-alkohol, toluol, dioxán és más éteres közeghez képest [78].



19. ábra: A kétértékű (*t*-BuEvanPhos)Pd(OAc) komplex kialakulása

A reakcióelegyeket flash-kromatográfiával tisztították, majd a kapcsolt biaril termékek palládiumtartalmát ICP-OES mérésekkel ellenőrizték, eredményeik alapján a legtöbb esetben 150-250 ppm között volt a palládiummaradvány mennyisége. Ez különösen fontos szempont a gyógyszeriparban.

Bagheri olyan, vízben oldhatatlan Pd(II) katalizátort (**20. ábra**) vizsgált vizes közegben, ami heterogén jellegénél fogva szűréssel könnyen elválasztható a reakcióelegyből [79].



20. ábra: Bagheri és munkatársai által előállított [Pd-TMCP] komplex

A makrociklusos porfirin ligandumnak köszönhetően (**20. ábra**) a komplex rendkívül stabilisnak bizonyult. Bár regenerálni kellett az újbóli felhasználása előtt, de akár ötször is felhasználható volt a katalitikus aktivitás csökkenése nélkül.

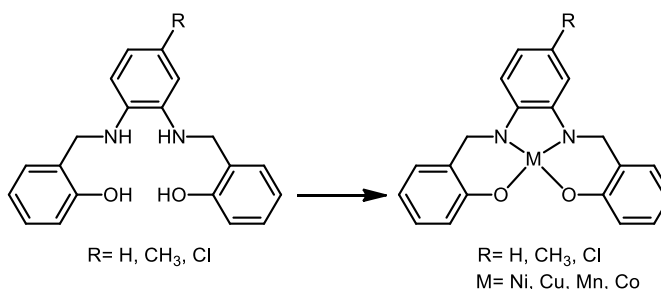
2.2.6 N_2O_2 típusú ligandumok Ni(II)- és Cu(II)-komplexei és katalitikus alkalmazásuk

A palládiumnál sokkal olcsóbb átmenetifémek (réz és nikkel) komplexképző és katalitikus alkalmazása iránti nagy érdeklődés oka kedvező árak mellett ezen átmenetifémek sajátos kémiai tulajdonságaiban kereshető.

A Ni(II)- és Cu(II)-komplexeik fontos szerepet játszanak különböző homogén katalitikus reakciókban, az aszimmetrikus aldol-reakciókban [80], a Michael reakciókban [81] de még Suzuki-Miyaura C-C keresztkapcsolásban is [82] [83].

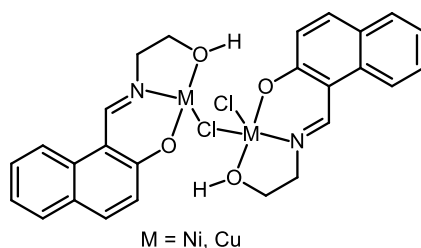
Az első Ni(II)- és Cu(II)-szalén komplexet Pfeiffer és munkatársai írták le [11]. Ezen komplexeket nátrium-hipoklorit oldatban sztirol és ciklohexén epoxidálásának katalizátoraként alkalmazták [84].

Belaïd és munkatársai 2007-ben a hidrogénezett *N,N'*-o-fenilén-bisz(szalicil-amin) típusú ligandumokat és azok különböző átmenetifém-komplexeit szintetizálták és jellemezték spektroszkópai módszerekkel is (**21. ábra**).



21. ábra: *N,N'*-o-fenilén-bisz(szalicil-amin)-ligandumokból képzett átmenetifém-komplexeik

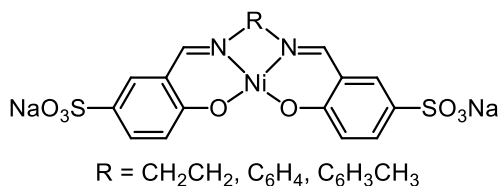
Sikerült meghatározniuk a ligandumok protonálódási állandóit. A komplexeknél pedig a kapott stabilitási sorrend összhangban volt az Irving Williams-sorral [85]. Később vizsgálták ezen komplexek gombaellenes hatását a humán patogén gombákkal szemben, beleértve az élesztőgombákat is, és jelentős gombaölő hatást mutattak ki [86].



22. ábra: Dimer Ni(II)- és Cu(II)-komplexek

Roy és munkatársai kétmagvú Ni(II)- és Cu(II)-komplexeket használtak katalizátorként ciklohexán, toluol és ciklopentán oxidációjára hidrogén-peroxid mint oxidálószer jelenlétében (**22. ábra**). A telített szénhidrogének oxidációja átmenetifém-komplexekkel nagy jelentőséggel bír, mert így iparilag értékes, szerves finomkémiai anyagokat kaphatunk. Megvizsgálták a fémcentrum hatását a katalízisre. A Cu(II)-komplex hatékony katalitikus képességet mutatott, főtermékként a megfelelő alkoholok és ketonok keletkeztek. A Ni(II)-komplexet azonban teljesen inaktívnak találták [87].

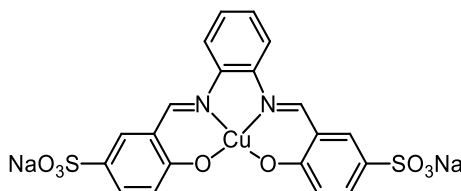
Botsivali különböző szulfonált szalén ligandumokból állított elő Ni(II)-komplexeket (**23. ábra**). A szalicilidénrészeket összekötő híd módosításával vizsgálta a kialakuló komplexek stabilitását [88].



23. ábra: Botsivali által előállított szulfonált szalén Ni(II)-komplexek

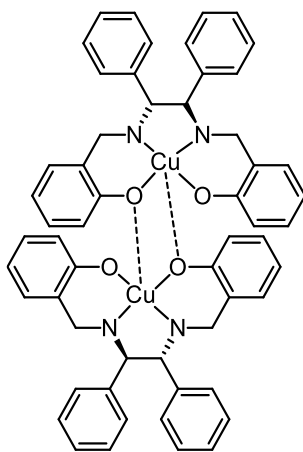
Kimutatták, hogy szerves oldószerekben ezek a komplexek oxidatív dehidrogénezés katalizátoraként használhatóak.

Wang és munkatársai a szulfonált szalén ligandum Cu(II)-komplexével dolgoztak ki egy egyszerű és hatékony katalitikus módszert imidazolok *N*-arilezésére vízben (**24. ábra**). A komplex a reakciók végén könnyen visszanyerhető és újrafelhasználható [89].



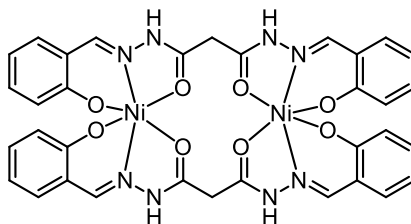
24. ábra: Vízoldható szulfonált szalén Cu(II)-komplex

A Cu(II)-komplexeket elterjedten használják a Henry-reakcióban. Shi és munkatársai a **25. ábrán** látható „*in situ*” előállított komplexet tanulmányozták szerves közegű Henry-reakcióban [90].



25. ábra: Shi és munkatársai által vizsgált „*in situ*” képzett Cu(II)-komplex

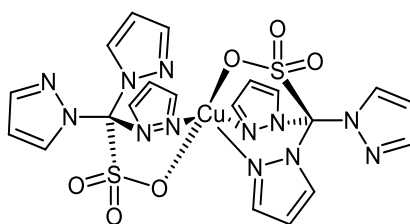
Sutradhar és munkatársai olyan többmagvú Ni(II)-komplexet állított elő, melyet nitroetán és benzaldehid vizes közegű Henry-reakciójában katalitikusan is aktívnak találtak (**26. ábra**) [91].



26. ábra: Sutradhar és munkatársai által előállított többmagvú Ni(II)-komplex

Pombeiro vizsgálatai kibővítették azon katalizátorok még mindig korlátozott körét, amelyek hatékonyan működnek vizes közegben a katalitikus nitroaldol reakciókban. Hatékony Cu(II)-komplexeket állítottak elő, és használtak a nitrometán és nitroetán aromás aldehidekkel történő reakciójára 5 mol% katalizátort alkalmazva, 1:1 = víz:metanol oldószerkeverékben. Magas hőmérsékleten (100 °C) és hosszú reakcióidő (pl. 48 óra) alatt jelentős, akár 67%-os átalakulást tapasztaltak [92]. A reakciók végén a nyersterméket a β -nitroalkanol diasztereoizomerek keverékeként kapták, melyeket $^1\text{H-NMR}$ segítségével elemezték.

A Cu(II)-Tpms-komplex (Tpms = trisz(pirazolil)metánszulfonát ligandum) (27. ábra) katalitikus hatását vizes közegű Henry-reakcióban szintén Pombeiro és munkatársai vizsgálták [93].



27. ábra: $[\text{Cu}(\kappa\text{-NN'O-Tpms})_2]$ komplex

Az előbbieken bemutatott példák után talán egyáltalán nem meglepő, hogy a rendkívül nagyszámú N_2O_2 típusú ligandumok átmenetifém-komplexeit a homogén és heterogén katalízisben egyaránt alkalmazzák [94].

3. Kísérleti rész

3.1 Felhasznált anyagok, vegyszerek

A doktori kutatásaimban vizsgált N_2O_2 típusú ligandumok előállításához használt vegyszereket (diaminok, szalicilaldehid, nátrium-borohidrid) a Sigma-Aldrich Kft-től és a Merck Kft-től vásároltuk.

A ligandumok és komplexeik szintéziséhez felhasznált oldószereket a VWR Kft., és a Molar Chemicals Kft. szállította.

A palládium komplexekhez szükséges $(NH_4)_2[PdCl_4]$ és $Na_2[PdCl_4]$ a Johnson Matthey cégcsoporttól és a Sigma-Aldrich Kft-től került beszerzésre.

Az inert gázok a Messer és a Linde Gas Zrt. cégektől származtak.

A katalitikus kísérletek során használt szubsztrátumokat (boronsav származékok, aril-halogenidek, allil-benzol és származékai, valamint allil-alkoholok), a termék standardokat, valamint a bázisokat a Sigma-Aldrich Kft-től és a Molar Chemicals Kft-től vásároltuk.

Az NMR mérésekhez felhasznált 99,9%-os deuterált oldószereket (D_2O , d_6 -DMSO, $CDCl_3$, NaOD, DCl), a Sigma-Aldrich Kft és a Cambridge Isotope Laboratories Inc. cég szállította.

A pH-potenciometriás mérésekhez használt oldatok ($CuCl_2$, $NiCl_2$ és KOH) a Reanal által gyártott analitikai tisztaságú vegyszerekből készültek.

A vizes közegű reakciókhoz oldószerként desztillált vizet alkalmaztam, míg az oldategyensúlyi vizsgálatokhoz háromszor ionmentesített és ultraszűrt (Millipore Q rendszer és ELGA Purelab Classic rendszer) vizet használtunk.

3.2 Vizsgálati módszerek

3.2.1 Az előállított anyagok jellemzésére használt módszerek

Az ^1H - és ^{13}C -NMR spektroszkópiás méréseket Bruker Avance 360 MHz-es spektrométeren végeztem. A mérések során a hőmérséklet $298 \pm 0,1$ K vagy $268 \pm 0,1$ K volt. Az NMR spektrumokat a MestReNova (8.1.0) program segítségével értékeltem ki.

A ligandumok és komplexeik infravörös spektrumát a Perkin Elmer Spectrum Two FT-IR spektrométeren rögzítettem ATR módban.

Az előállított vegyületek ESI-TOF-MS méréseit a Bruker microTOFQ ESI-TOF tömegspektrométer alkalmazásával Dr. Nagy Tibor végezte a Debreceni Egyetem Alkalmazott Kémiai Tanszékén. Az ESI-TOF-MS mérések más részét pedig Bruker maXis II MicroTOF-Q típusú Qq-TOF-MS tömegspektrométeren Dr. Gáspár Attila és Nagy Cynthia végezte.

Az elemanalízis méréseket Dr. Kiss Attila végezte a Debreceni Egyetem Szerves Kémiai Tanszékén, vario Micro cube (CHNS) készülékkel.

A C-C kapcsolt termékek palládium-tartalmát ICP-OES módszerrel Harangi Sándor és Dr. Tóth Csilla Noémi határozta meg (DE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék) Agilent MP AES 4100 készülékkel. A szilárd minták roncsolására Milestone ETHOS UP típusú mikrohullámú készüléket használtak.

Az előállított egykristályok röntgendiffrakciós (SC-XRD) méréseit Dr. Bényei Attila (DE, Fizikai Kémiai Tanszék) és Dr. Kováts Éva (MTA Wigner Fizikai Kutatóközpont) végezte Bruker D8 VENTURE, illetve Rigaku-Oxford Supernova típusú diffraktométereken.

A mért adatokat Dr. Udvardy Antal (DE Fizikai Kémiai Tanszék) értékelte ki. A röntgendiffrakciós adatokat az Olex² [95] és a WinGX [96] grafikus keretrendszerbe integrált SIR-92 [97], SIR-97 [98], valamint a SHELXT [99] segédprogramokkal oldotta meg, és a SHELXL [100]

programmal finomította. A molekulaszervezetekben a kötőszögeket és a kötéstávolságokat a PLATON [101] rendszer számolta ki, és ugyanezzel a programmal validálta a szerkezeteket. A molekulaszervezetek megjelenítéséhez az Olex²-t, és a Mercury [102] grafikus programokat használtuk. Az egykristályok krisztallográfiai adatai a **Függelékben** találhatóak.

Az ESR spektroszkópiás méréseket és az adatok kiértékelését [103] Dr. May Nóra Veronika (MTA TTIK) végezte egy Bruker EleXsys E500 spektrométeren. Az EDNMR méréseket [104] Bruker EleXsys E680 spektrométeren Kevin Nys (University of Antwerp) végezte. Az EDNMR mérések során detektált spektrumokat Easyspin 5.2.28: MATLAB program segítségével szimuláltuk [105].

3.2.2 A szulfonált szalán ligandumok protonálási állandóinak (pK_a) és a fémkomplexeik (Pd, Ni, Cu) stabilitási állandóinak pH-potenciometriás meghatározása

A hidrolitikus folyamatok elkerülése érdekében a $[PdCl_4]^{2-}$ törzsoldat előállítására a $Na_2[PdCl_4]$ vízben való oldásával és két ekvivalens sósav hozzáadásával történt. A $NiCl_2$ és a $CuCl_2$ törzsoldatok koncentrációját gravimetriásan ellenőriztük. A szulfonált szalán ligandumok tisztaságát és koncentrációját, valamint a $[PdCl_4]^{2-}$ törzsoldat pontos koncentrációját pH-potenciometriával ellenőriztük. A titrálásokhoz használt KOH-oldat karbonát szennyeződését (ami kevesebb, mint 0,1% volt) és pontos koncentrációját a megfelelő Gran-függvényekkel határoztuk meg [106].

A mérések során a mintákat folyamatosan argonnal buborékolattunk át, így biztosítva azok oxigén és szén-dioxid mentességét. Az oldatok állandó ionerősségét 0,2 M KCl-al állítottuk be, és a méréseket 25 °C hőmérsékleten végeztük, amit termosztát segítségével biztosítottunk. A mintákat mágneses keverővel is kevertettük. A titrálásokat számítógépes vezérlésű Mettler Toledo

T50 és a Metrohm 785 DMP Titrimo automata titrátorokkal végeztük, a pH mérésére Mettler Toledo DG 114-SC és Metrohm 6.0262.100 kombinált üveg elektródokat használtunk. Az elektródok kalibrálása 25,0 °C-on, 0,05 mol/dm³ koncentrációjú KH-ftaláttal történt, a szilárd anyag bemérésével. Ilyen körülmények közötti a KH-ftalát oldat pH-ja 4,008. A pH-értékeket az Irving és munkatársai által leírtak szerint konvertáltuk egyensúlyi hidrogénion koncentrációra [107].

A ligandumok protonálódási állandóinak és a komplexek stabilitási állandóinak meghatározása a SUPERQUAD [108] és PSEQUAD [109]) számítógépes programok segítségével történt. A komplexeket jellemző stabilitási állandók ismeretében, a MEDUSA [110] program segítségével szerkesztettük meg a koncentráció-eloszlást a pH függvényében.

3.3 Katalitikus reakciók kivitelezése és analízise

3.3.1 A Suzuki-Miyaura kapcsolási reakció kivitelezése és analízise

A Suzuki-Miyaura kapcsolási reakciónál Schlenk-edényeket alkalmaztam, bár a Pd(II)-komplexek nem levegőérzékenyek, ezért aerob körülmények között dolgozhattam. A reakcióelegyek állandó hőmérsékletét Haake DC10-K10 típusú ultratermosztáttal biztosítottam.

Az előállított Pd(II)-komplexekből különböző koncentrációjú törzsoldatokat készítettem, és ennek megfelelően változtattam a szubsztrátum/katalizátor arányt is. A kapcsolási reakciókhoz 0,5-5,0 mmol aril-halogenidre, 0,5-7,5 mmol boronsav-származékra, és optimalizált mennyiségű (0,5 mmol) cézium-karbonátra volt szükség.

A reakciók során oldószerként desztillált vizet használtam, melynek térfogata minden reakcióban 3 ml volt. Kísérleteimet 25-100 °C közötti hőmérsékleten végeztem 15-360 perces reakcióidővel. A reakciók feldolgozásánál a lehűtött reakcióelegyeket 2-3 ml kloroformmal extraháltam.

Pasteur-pipettával elválasztottam a szerves fázist, melyet vízmentesítés és tisztítás céljából magnézium-szulfátos csövön keresztül szűrtem, és gázkromatográfiásan elemeztem.

A Suzuki-Miyaura kapcsolási reakciók termékeloszlásának analízisét egy Agilent Technologies 7890A típusú, lángionizációs detektorral (FID) és automata mintaadagolóval ellátott gázkromatográfon (GC) végeztem.

A kiindulási anyagok és a termékek elválasztására az OPTIMA (30 m × 0,32 mm × 1-25 µm) és a HP-5 (30 m × 0,32 mm × 0,25 µm) kapilláris kolonnát alkalmaztam. Ugyanazt a hőmérséklet programot alkalmaztam mindkettőnél: a kolonnátér hőmérséklete 130 °C volt 5 percig, majd fűtés 60 °C/perc sebességgel 250 °C-ig, ahol további 6 percig tartottuk a hőmérsékletet. Az injektor hőmérséklete 250 °C, a detektor hőmérséklete pedig 300 °C volt. Az injektált minták térfogata minden mérésnél 1 µl volt.

Egyes esetekben a termékeket szerves oldószer alkalmazása nélkül izoláltam. Ilyenkor a két órás reakcióidő után az elegyeket jeges vízben hűtöttem, majd felöntöttem 10 ml vízzel a Schlenk-edényt. A kivált szilárd biaril termékeket szűrtem, híg sósavas vízzel mostam, majd tömegállandóságig szárítottam. A termékek tisztaságát ¹H- és ¹³C-NMR spektroszkópiás módszerrel, ICP-OES méréssel, valamint gázkromatográfiásan is ellenőriztem.

3.3.2 Hidrogénezési és redox izomerizációs reakció kivitelezése és analízise

A Na₂[Pd(HSS)] és K₂[Ni(HSS)] komplexek katalitikus aktivitását az okt-1-én-3-ol hidrogénezésében és redox izomerizációjában, valamint az esztragol hidrogénezésében is vizsgáltam.

A reakciókhoz a megfelelő komplexből ismert koncentrációjú törzsoldatot készítettem. Bemértem egy üvegreaktorba az oldószerként használt desztillált vizet vagy a megfelelő pH-értékű 0,2 M-os acetát puffert, majd hozzáadtam a megfelelő mennyiségű katalizátort a szubsztrátum/katalizátor aránytól függően.

A reakcióelegy összterfogata minden esetben 3 ml volt. A reaktort egy nyomásálló fejjel zártam le. Az előkészített reakcióelegyet vákuum és argon segítségével oxigénmentesítettem, majd beállítottam a megfelelő hidrogénnyomást és hőmérsékletet. A reakciók végén lehűtöttem a nyomásálló csöveket majd az elegyet 2 ml toluollal extraháltam, egy részletét magnézium-szulfáton szárítottam. A termékelegyet gázkromatográfiásan elemeztem.

A hidrogénezési reakciók gázkromatográfiás elemzéséhez egy HP5890 Series II típusú készüléket használtam, Supelcowax 10 - Fused Silica (30 m × 0,32 mm × 0,25 μm) kolonnával. Vivőgázként argont alkalmaztam. Hőmérséklet program: a kolonnatér hőmérséklete 110 °C volt 3 percre, majd fűtés 40 °C/perc sebességgel 250 °C-ra, ahol további 4 percig tartottuk a hőmérsékletet. Az injektor és detektor hőmérséklete 300 °C volt. Az injektált minták térfogata minden mérésnél 1 μl volt.

A hőmérsékletprogramok segítségével biztosítottam a vegyületek alapvonalon történő elválását. Mivel a teljes koncentráció-tartományban megtörtént a mérések kalibrálása, ezért belső standard alkalmazására nem volt szükség. A kromatogramok csúcsait retenciós idejük és a standard minták alapján azonosítottam. A reakcióelegyek összetételét az egyes termékek csúcsterülete alapján számítottam.

3.3.3 A Henry-reakció kivitelezése és analízise

Egy Schlenk-edényben, 2 ml oldószerben (vízben vagy víz/metanol=1/1 elegyben) oldottam 5 mol% Cu(II)-szulfonált szalán típusú komplexet, majd hozzáadtam a 2,5 mmol nitrometánt és a 0,5 mmol benzaldehidet. A reakciók levegőn mentek végbe, 75 °C-on, állandó kevertetés mellett, meghatározott reakcióidőkkel (4-36 óra).

Miután lejárt a reakcióidő, jeges hűtést követően 2 ml diklórmétánnal extraháltam a reakcióelegyet, majd átengedtem magnézium-szulfátos csövön a kivett szerves fázist. Az így kapott vízmentes

oldatot bepároltam, majd a termékek elemzéséhez szükséges ^1H -NMR spektroszkópiás mérésekhez a párlási maradékot kloroformmal visszaoldottam.

Egy konkrét minta ^1H -NMR spektrumát a **Függelék: F1. ábráján** mutatom be. A hozamot úgy számítottam ki, hogy a megfelelő termék jellegzetes csúcsterületét elosztottam a kiindulási anyag és a keletkező termék jellegzetes csúcsterületeinek összegével (a nitroaldol az egyedüli termék ebben az esetben) [111].

4. A ligandumok és komplexeik előállítása és jellemzése

4.1 Szalén típusú ligandumok előállításának általános leírása

A szalén típusú ligandumokat a szalicilaldehid és a megfelelő diamin 2:1 molarányú etanolos reakciójával állítottam elő. Először a 0,1 mol szalicilaldehidet oldottam 200 ml etanolban, majd lassan az elegyhez hozzáadtam a 0,05 mol kívánt diamint. Az oldatból kivált jellegzetes sárga színű termékeket üvegszűrőn szűrtem (G4), majd tiszta etanollal mostam és levegőn szárítottam.

Az általam vizsgált katalitikus reakciók során kiderült, hogy a háromféle CyS ligandum tulajdonságai között nincs számottevő különbség. Ezért a továbbiakban a legolcsóbb CyS ligandumot és komplexeit használtam. A CyS előállításához az 1,2-diamino-ciklohexán *cisz*- (33%) és *transz*- (67%) izomerek keverékét használtam. A *transz*- és a *cisz*-CyS származék esetében pedig a ($\pm$)-*transz*-1,2-diamino-ciklohexánt és a *cisz*-1,2-diamino-ciklohexánt. A dPhS ligandumhoz pedig *mezo*-1,2-difenil-etilén-diamint használtam.

A termékek jellemzése és tisztaságuk ellenőrzése ^1H - és ^{13}C -NMR spektroszkópiával történt, vízmentes d_6 -DMSO-t vagy CDCl_3 -t, alkalmazva oldószerként.

Az izolált termékek hozama jellemzően 70-96% között volt.

Az előállított szalén típusú ligandumok ^1H - és ^{13}C -NMR adatai:

S (szalén)

Kitermelés: 10,12 g (0,038 mol), 74%.

^1H -NMR (d_6 -DMSO, 360 MHz, δ/ppm): 3,91 (s, 4H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 6,87 (m, 4H, CH_{arom}); 7,31 (m, 2H, CH_{arom}); 7,41 (d, $J=7,5$ Hz, 2H, CH_{arom}); 8,58 (m, 2H, $-\text{CH}=\text{N}-$); 13,38 (s, 2H, $-\text{OH}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_6 -DMSO, 90 MHz, δ/ppm): 166,89; 160,51; 132,33; 131,62; 125,71; 118,52; 116,42; 58,71.

PrS

Kitermelés: 12,30 g (0,044 mol) 85%.

^1H -NMR (d_6 -DMSO, 360 MHz, δ/ppm): 1,11 (m, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 2,77 (m, 4H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 5,99 (m, 4H, CH_{arom}); 6,43 (t, $J=7,6$ Hz, 2H, CH_{arom}); 6,53 (d, $J=7,4$ Hz, 2H, CH_{arom}); 7,66 (m, 2H, $-\text{CH}=\text{N}-$); 12,62 (s, 2H, $-\text{OH}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_6 -DMSO, 90 MHz, δ/ppm): 166,13; 160,66; 132,23; 131,60; 118,63; 118,47; 116,45; 56,04; 31,51.

BuS

Kitermelés: 13,90 g (0,047 mol), 92%.

^1H -NMR (d_6 -DMSO, 360 MHz, δ/ppm): 1,69 (m, 4H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 3,61 (m, 4H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 6,87 (t, $J=8,0$ Hz, 4H, CH_{arom}); 7,31 (t, $J=7,7$ Hz, 2H, CH_{arom}); 7,41 (d, $J=7,9$ Hz, 2H, CH_{arom}); 8,54 (s, 2H, $-\text{CH}=\text{N}-$); 13,61 (s, 2H, $-\text{OH}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_6 -DMSO, 90 MHz, δ/ppm): 165,80; 160,79; 132,19; 131,54; 118,55; 118,38; 116,47; 57,91; 28,04.

PentS

Kitermelés: 10,96 g (0,035 mol), 70%.

^1H -NMR (d_6 -DMSO, 360 MHz, δ/ppm): 1,35 (m, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 1,62 (m, 4H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 3,54 (t, $J=6,5$ Hz, 4H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 6,80 (m, 4H, CH_{arom}); 7,24 (t, $J=7,6$ Hz, 2H, CH_{arom}); 7,34 (d, $J=7,4$ Hz, 2H, CH_{arom}); 8,48 (s, 2H, $-\text{CH}=\text{N}-$); 13,57 (s, 2H, $-\text{OH}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_6 -DMSO, 90 MHz, δ/ppm): 165,63; 160,81; 132,09; 131,46; 118,51; 118,27; 116,42; 58,01; 29,96; 24,12.

HexS

Kitermelés: 12,95 g (0,039 mol), 79%.

^1H -NMR (d_6 -DMSO, 360 MHz, δ/ppm): 1,37 (m, 4H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 1,62 (m, 4H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 3,56 (t, $J=6,5$ Hz, 4H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 6,87 (m, 4H, CH_{arom}); 7,31 (t, $J=7,5$ Hz, 2H, CH_{arom}); 7,40 (d, $J=7,4$ Hz, 2H, CH_{arom}); 8,52 (s, 2H, $-\text{CH}=\text{N}-$); 13,64 (bs, 2H, $-\text{OH}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_6 -DMSO, 90 MHz, δ/ppm): 165,56; 160,84; 132,10; 131,47; 118,53; 118,27; 116,44; 58,08; 30,21; 26,23.

CyS

Kitermelés: 15,48 g (0,048 mol), 94%.

^1H -NMR (d_6 -DMSO, 360 MHz, δ/ppm): 1,42 – 1,90 (*m*, 8H, $\text{CH}_{\text{gyűrű}}$); 3,41 – 3,68 (*m*, 2H, $\text{CH}_{\text{gyűrű}}$); 6,84 (*m*, 4H, CH_{arom}); 7,34 (*m*, 4H, CH_{arom}); 8,48 (*s*, 1H, $-\text{CH}=\text{N}-$); 8,57 (*s*, 1H, $-\text{CH}=\text{N}-$); 13,32 (*s*, 1H, $-\text{OH}$); 13,65 (*s*, 1H, $-\text{OH}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_6 -DMSO, 90 MHz, δ/ppm): 165,25; 160,93; 160,53; 132,41; 131,90; 131,76; 118,71; 116,63; 116,51; 71,50; 68,31; 32,71; 30,60; 23,91; 22,13.

cisz-CyS

Kitermelés: 2,50 g (0,0077 mol), 88%.

^1H -NMR (d_6 -DMSO, 360 MHz, δ/ppm): 1,54 – 1,87 (*m*, 8H, $\text{CH}_{\text{gyűrű}}$); 3,67 (*m*, 2H, $\text{CH}_{\text{gyűrű}}$); 6,82 – 6,9 (*m*, 4H, CH_{arom}); 7,31 (*t*, $J=7,6$ Hz, 2H, CH_{arom}); 7,41 (*d*, $J=7,3$ Hz, 2H, CH_{arom}); 8,56 (*s*, 2H, $-\text{CH}=\text{N}-$); 13,66 (*s*, 2H, $-\text{OH}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_6 -DMSO, 90 MHz, δ/ppm): 165,05; 160,76; 132,25; 131,72; 118,66; 118,42; 116,45; 68,12; 30,42; 21,95.

transz-CyS

Kitermelés: 7,89 g (0,024 mol), 95%.

^1H -NMR (d_6 -DMSO, 360 MHz, δ/ppm): 1,39 – 1,45 (*m*, 4H, $\text{CH}_{\text{gyűrű}}$); 1,59 – 1,62 (*m*, 2H, $\text{CH}_{\text{gyűrű}}$); 1,76 – 1,88 (*m*, 4H, $\text{CH}_{\text{gyűrű}}$); 6,80 – 6,84 (*d*, $J=8,1$ Hz, 4H, CH_{arom}); 7,24 – 7,29 (*t*, $J=8,0$ Hz, 2H, CH_{arom}); 7,32 – 7,35 (*d*, $J=7,3$ Hz, 2H, CH_{arom}); 8,47 (*s*, 2H, $-\text{CH}=\text{N}-$); 13,32 (*s*, 2H, $-\text{OH}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_6 -DMSO, 90 MHz, δ/ppm): 165,00; 160,33; 132,16; 131,54; 118,48; 116,29; 71,29; 32,48; 23,67.

o-PhS

Kitermelés: 12,34 g (0,039 mol), 78%.

^1H -NMR (CDCl_3 , 360 MHz, δ/ppm): 6,90 (*t*, $J=7,5$ Hz, 2H, CH_{arom}); 7,03 (*d*, $J=8,0$ Hz, 2H, CH_{arom}); 7,20 – 7,24 (*m*, 2H, CH_{arom}); 7,31 – 7,37 (*m*, 6H, CH_{arom}); 8,61 (*s*, 2H, $-\text{CH}=\text{N}-$); 13,04 (*s*, 2H, $-\text{OH}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 90 MHz, δ/ppm): 163,79; 161,22; 142,63; 133,43; 132,41; 127,76; 119,80; 119,30; 119,04; 117,62.

m-PhS

Kitermelés: 14,87 g (0,047 mol), 94%.

^1H -NMR (CDCl_3 , 360 MHz, δ/ppm): 6,91 – 7,01 (*m*, 4H, CH_{arom}); 7,34 – 7,41 (*m*, 4H, CH_{arom}); 7,46 – 7,51 (*m*, 4H, CH_{arom}); 8,65 (*s*, 2H, $-\text{CH}=\text{N}-$); 13,07 (*s*, 2H, $-\text{OH}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 90 MHz, δ/ppm): 164,71; 161,01; 155,07; 149,86; 134,21; 129,54; 128,24; 126,15; 118,77; 116,57.

p-PhS

Kitermelés: 13,29 g (0,042 mol), 84%.

^1H -NMR (CDCl_3 , 360 MHz, δ/ppm): 6,94 – 6,99 (*m*, 2H, CH_{arom}); 7,04 (*d*, $J=7,4$ Hz, 2H, CH_{arom}); 7,20 – 7,26 (*m*, 4H, CH_{arom}); 7,38 – 7,50 (*m*, 4H, CH_{arom}); 8,68 (*d*, $J=7,4$ Hz, 2H, $-\text{CH}=\text{N}-$); 13,11 (*s*, 2H, $-\text{OH}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 90 MHz, δ/ppm): 163,81; 161,43; 142,65; 133,35; 132,11; 127,69; 119,82; 119,31; 118,96; 117,63.

dPhS

Kitermelés: 7,58 g (0,018 mol), 96%.

^1H -NMR (d_6 -DMSO, 360 MHz, δ/ppm): 5,06 (*s*, 2H, $-\text{CH}-\text{CH}-$); 6,84 (*d*, $J=8,0$ Hz, 4H, CH_{arom}); 7,20 – 7,32 (*m*, 12H, CH_{arom}); 8,43 (*s*, 2H, $-\text{CH}=\text{N}-$); 13,17 (*s*, 2H, $-\text{OH}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_6 -DMSO, 90 MHz, δ/ppm): 166,17; 160,11; 139,93; 132,53; 131,75; 128,23; 127,86; 127,44; 118,69; 118,50; 116,34; 77,70.

4.2 Szalán típusú ligandumok előállításának általános leírása

A megfelelő szalén ligandumot (1 ekvivalens) 400 ml metanolban oldottam, és folyamatos kevertetés mellett négy ekvivalens NaBH_4 -et adtam hozzá. Majd 70 °C-on refluxáltattam az elegyet addig, amíg teljesen el nem színtelenedett az oldat, végül pedig még melegen lassan hozzáadtam 700 ml jeges vízhez.

A kivált fehér színű szalán típusú ligandumot üvegszűrőn szűrtem (G4), hideg vízzel mostam, majd levegőn szárítottam [112].

Jellemzésük és tisztaságuk ellenőrzése ^1H - és ^{13}C -NMR spektroszkópiával történt, vízmentes d_6 -DMSO-t alkalmazva oldószerként.

Az izolált termékek hozama jellemzően 76-97% volt.

Az előállított szalán típusú ligandumok ^1H - és ^{13}C -NMR adatai:

HS

Kitermelés: 10,14 g (0,037 mol), 98%.

^1H -NMR (d_6 -DMSO, 360 MHz, δ/ppm): 2,63 (*s*, 4H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 3,79 (*s*, 4H, $-\text{CH}_2-\text{NH}$); 6,69 (*t*, $J=7,5$ Hz, 4H, CH_{arom}); 7,07 (*d*, $J=7,5$ Hz, 4H, CH_{arom}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_6 -DMSO, 90 MHz, δ/ppm): 157,17; 128,54; 127,74; 124,25; 118,39; 115,26; 50,19; 47,47.

PrHS

Kitermelés: 5,74 g (0,038 mmol), 92%.

^1H -NMR (d_6 -DMSO, 360 MHz, δ/ppm): 1,62 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2-$); 2,53 (m, 4H, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2-$); 3,79 (bs, 4H, $-\text{CH}_2\text{-NH-}$); 6,69 (t, $J=7,4$ Hz, 4H, CH_{arom}); 7,04 (m, 4H, CH_{arom}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_6 -DMSO, 90 MHz, δ/ppm): 157,55; 128,39; 127,74; 124,03; 118,33; 115,34; 50,72; 46,27; 28,93.

BuHS

Kitermelés: 4,44 g (0,015 mol) 87%.

^1H -NMR (d_6 -DMSO, 360 MHz, δ/ppm): 2,77 (s, 4H, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2-$); 3,79 (s, 4H, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2-$); 5,11 (s, 4H, $-\text{CH}_2\text{-NH-}$); 7,99 (t, $J=7,5$ Hz, 4H, CH_{arom}); 8,35 (s, $J=8,0$ Hz, 4H, CH_{arom}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_6 -DMSO, 90 MHz, δ/ppm): 157,74; 128,38; 127,78; 123,93; 118,31; 115,39; 50,89; 48,03; 26,78.

PentHS

Kitermelés: 9,12 g (0,029 mol), 76%.

^1H -NMR (d_6 -DMSO, 360 MHz, δ/ppm): 1,21 – 1,41 (m, 4H, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2-$); 2,20 – 2,36 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2-$); 3,39 (t, $J=7,0$ Hz, 4H, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2-$); 4,71 (s, 4H, $-\text{CH}_2\text{-NH-}$); 7,59 (m, 4H, CH_{arom}); 7,95 (m, 4H, CH_{arom}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_6 -DMSO, 90 MHz, δ/ppm): 157,73; 128,41; 127,80; 123,96; 118,36; 115,40; 50,90; 48,06; 28,83; 24,41.

HexHS

Kitermelés: 10,18 g (0,031 mol), 82%.

^1H -NMR (d_6 -DMSO, 360 MHz, δ/ppm): 1,21 (s, 4H, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2-$); 1,37 (s, 4H, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2-$); 2,42 (t, $J=7,0$ Hz, 4H, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2-$); 3,75 (s, 4H, $-\text{CH}_2\text{-NH-}$); 6,59 – 6,65 (m, 4H, CH_{arom}); 6,95 – 7,01 (m, 4H, CH_{arom}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_6 -DMSO, 90 MHz, δ/ppm): 157,78; 128,35; 127,76; 123,87; 118,28; 115,38; 50,95; 48,03; 28,92; 26,57.

CyHS

Kitermelés: 5,12 g (0,015 mol), 83%.

^1H -NMR (d_6 -DMSO, 360 MHz, δ/ppm): 1,04 – 2,73 (m, 10H, $\text{CH}_{\text{gyűrű}}$); 3,69 – 3,86 (m, 4H, $-\text{CH}_2\text{-NH-}$); 6,72 (bs, 4H, CH_{arom}); 7,08 (bs, 4H, CH_{arom}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_6 -DMSO, 90 MHz, δ/ppm): 157,03; 156,90; 128,72; 128,46; 127,76; 127,62; 125,44; 125,06; 118,43; 115,26; 59,62; 55,29; 47,56; 47,15; 29,98; 27,10; 24,08; 21,95.

cisz-CyHS

Kitermelés: 2,23 g (0,0068 mol), 88%.

^1H -NMR (d_6 -DMSO, 360 MHz, δ/ppm): 1,25 – 1,36 (m, 4H, $\text{CH}_{\text{gyűrű}}$); 1,55 – 1,66 (m, 4H, $\text{CH}_{\text{gyűrű}}$); 2,71 (d, $J=6,3$ Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{gyűrű}}$); 3,68 – 3,80 (dd, 4H, $-\text{CH}_2\text{-NH-}$); 6,71 (s, 4H, CH_{arom}); 7,08 (d, $J=6,2$ Hz, 4H, CH_{arom}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_6 -DMSO, 90 MHz, δ/ppm): 157,02; 128,74; 127,79; 125,07; 118,50; 115,30; 55,32; 47,58; 27,11; 21,97.

transz-CyHS

Kitermelés: 7,11 g (0,022 mol), 90%.

^1H -NMR (d_6 -DMSO, 360 MHz, δ/ppm): 1,08 – 1,23 (m, 4H, $\text{CH}_{\text{gyűrű}}$); 1,67 (s, 2H, $\text{CH}_{\text{gyűrű}}$); 2,07 – 2,10 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{gyűrű}}$); 2,51 (s, 2H, $\text{CH}_{\text{gyűrű}}$); 3,77 – 3,81 (d, $J=12,9$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{-NH-}$); 3,90 – 3,94 (d, $J=13,2$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{-NH-}$); 6,74 – 6,78 (t, $J=7,0$ Hz, 2H, CH_{arom}); 6,86 (d, $J=7,2$ Hz, 2H, CH_{arom}); 7,08 – 7,12 (t, $J=7,0$ Hz, 2H, CH_{arom}); 7,24 (d, $J=7,2$ Hz, 2H, CH_{arom}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_6 -DMSO, 90 MHz, δ/ppm): 156,04; 129,63; 128,53; 123,28; 118,80; 115,15; 58,91; 44,95; 28,73; 24,01.

o-PhHS

Kitermelés: 11,00 g (0,035 mol), 92%.

^1H -NMR (d_6 -DMSO, 360 MHz, δ/ppm): 4,23 (s, 4H, $-\text{CH}_2\text{-NH-}$); 5,05 (s, 2H, $-\text{NH}$); 6,38 – 6,46 (m, 4H, CH_{arom}); 6,73 (t, $J=7,2$ Hz, 2H, CH_{arom}); 6,81 (d, $J=7,6$ Hz, 2H, CH_{arom}); 7,04 (t, $J=7,6$ Hz, 2H, CH_{arom}); 7,20 (d, $J=7,6$ Hz, 2H, CH_{arom}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_6 -DMSO, 90 MHz, δ/ppm): 155,13; 136,23; 128,91; 127,95; 126,15; 119,25; 117,73; 115,32; 110,48; 42,64.

m-PhHS

Kitermelés: 9,74 g (0,031 mol), 82%.

^1H -NMR (d_6 -DMSO, 360 MHz, δ/ppm): 4,08 (s, 4H, $-\text{CH}_2\text{-NH-}$); 5,15 (s, 2H, $-\text{NH}$); 6,42 – 7,18 (m, 12H, CH_{arom}); 9,51 (s, 2H, CH_{arom}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_6 -DMSO, 90 MHz, δ/ppm): 155,10; 150,15; 129,58; 128,73; 127,77; 126,70; 119,18; 115,22; 101,83; 96,99; 42,11.

p-PhHS

Kitermelés: 10,37 g (0,033 mol), 87%.

^1H -NMR (d_6 -DMSO, 360 MHz, δ/ppm): 4,10 (s, 4H, $-\text{CH}_2\text{-NH-}$); 5,18 (s, 2H, $-\text{NH}$); 6,42 (s, 4H, CH_{arom}); 6,73 – 7,19 (m, 8H, CH_{arom}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_6 -DMSO, 90 MHz, δ/ppm): 155,40; 140,25; 128,32; 127,25; 126,19; 118,69; 114,68; 114,68; 43,09.

dPhHS

Kitermelés: 3,90 g (0,0067 mol), 97%,

^1H -NMR (d_6 -DMSO, 360 MHz, δ/ppm): 2,98 – 3,13 (*dd*, 4H, $-\text{CH}_2\text{-NH-}$); 3,49 (*s*, 2H, $-\text{CH-CH-}$); 6,28– 6,32 (*m*, 4H, CH_{arom}); 6,46 (*d*, $J=14,0$ Hz, 2H, CH_{arom}); 6,68 (*t*, 2H, CH_{arom}); 6,94 – 7,04 (*m*, 10H, CH_{arom}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_6 -DMSO, 90 MHz, δ/ppm): 156,51; 140,81; 128,41; 128,04; 127,98; 127,65; 127,13; 124,60; 118,32; 115,07; 66,82; 47,75.

4.3 Szulfonált szalán típusú ligandumok előállításának általános leírása

A vegyületek előállításához szulfonáló elegyre volt szükség (2 ml cc. H_2SO_4 és 4 ml 20%-os füstölgő kénsav). Jeges hűtés mellett kis részletekben adagoltam a szulfonáló elegyhez 1 g megfelelő szalánt, majd egy óráig kevertettem az így kapott elegyet. Ezután 50 ml hideg, jeges vízre öntöttem, és az oldat pH-ját tömény nátrium-hidroxid oldattal ~5,0-ra állítottam.

Pár óra múlva kivált az oldatból a fehér színű szulfonált szalán ligandum ikerionos szabad savi formája, amit üvegszűrőn szűrtem (G4), hideg vízzel mostam és levegőn szárítottam. Az így kapott vegyület csak nehezen oldódik vízben, de nátrium-hidroxid oldattal a ligandum vizes oldatának pH-ját növelve annak nátrium sóját kaptam, ami már jól oldódik vízben.

Jellemzésük és tisztaságuk ellenőrzése ^1H - és ^{13}C -NMR spektroszkópiával történt, D_2O -t alkalmazva oldószerként. A ligandumok teljes beoldódását egy csepp NaOD hozzáadásával értem el.

Az izolált termékek hozama jellemzően 28-87% volt.

Az előállított szulfonált szalán típusú ligandumok jellemző adatai:

HSS

Kitermelés: 524 mg (1,21 mmol), 33%.

^1H -NMR (D_2O , 360 MHz, δ/ppm): 2,97 (*s*, 4H, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$); 3,87 (*s*, 4H, $-\text{CH}_2\text{-NH-}$); 6,63 (*d*, $J=8,2$ Hz, 2H, CH_{arom}); 7,48 – 7,51 (*m*, 4H, CH_{arom}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D_2O , 90 MHz, δ/ppm): 168,89; 127,89; 126,89; 126,34; 126,27; 118,45; 48,70; 47,40.

IR (ATR), ν/cm^{-1} : 427,5; 594,4; 740,3; 1113,7; 1369,4; 1421,7; 1599,1.

ESI-MS: $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2$ (m/z): $[\text{M}-2\text{Na}+\text{H}]^-$ számított 431,059; mért 431,064.

PrHSS

Kitermelés: 449,79 mg (1,01 mmol), 29%.

^1H -NMR (D_2O , 360 MHz, δ/ppm): 2,30 (bs, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 3,25 (bs, 4H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 4,39 (bs, 4H, $-\text{CH}_2-\text{NH}-$); 7,20 (d, $J=8,8$ Hz, 2H, CH_{arom}); 7,86 (m, 4H, CH_{arom}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D_2O , 90 MHz, δ/ppm): 157,71; 134,12; 129,28; 129,13; 117,38; 115,98; 46,50; 44,13; 22,17.

IR (ATR), ν/cm^{-1} : 587,5; 694,4; 840,3; 1033,3; 1165,4; 1207,3; 1281,3; 1598,1.

ESI-MS: $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2$ (m/z): $[\text{M}+3\text{H}^+]^-$ számított 445,073, mért 445,075.

$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2\text{Na}$ (m/z): $[\text{M}+2\text{H}^++\text{Na}^+]^-$ számított 467,055, mért 467,057.

BuHSS

Kitermelés: 905 mg (1,97 mmol), 59%.

^1H -NMR (D_2O , 360 MHz, δ/ppm): 1,79 (s, 4H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 3,07 (s, 4H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 4,16 (s, 4H, $-\text{CH}_2-\text{NH}-$); 6,70 (d, $J=8,5$ Hz, 2H, CH_{arom}); 7,59 (m, 4H, CH_{arom}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D_2O , 90 MHz, δ/ppm): 168,83; 128,11; 126,80; 126,22; 126,06; 118,37; 48,66; 47,94; 26,66.

IR (ATR), ν/cm^{-1} : 511,2; 625,7; 857,8; 1005,0; 1243,6; 1385,9; 1671,4.

ESI-MS: $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2$ (m/z): $[\text{M}-2\text{Na}^++\text{H}^+]^-$ számított 459,055; mért 459,062.

PentHSS

Kitermelés: 1320 mg (2,55 mmol), 80%

^1H -NMR (D_2O , 360 MHz, δ/ppm): 1,21 (s, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 1,36 (s, 4H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 2,43 (s, 4H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 3,49 (s, 4H, $-\text{CH}_2-\text{NH}-$); 6,46 (d, $J=8,0$ Hz, 2H, CH_{arom}); 7,32 (m, 4H, CH_{arom}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D_2O , 90 MHz, δ/ppm): 169,00; 128,22; 126,89; 126,27; 126,17; 118,41; 48,71; 48,04; 28,68; 24,56.

IR (ATR), ν/cm^{-1} : 694,7; 897,8; 995,0; 1043,6; 1108,7; 1251,0; 1385,9; 1691,8.

ESI-MS: $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2$ (m/z): $[\text{M}-2\text{Na}+\text{H}]^-$ számított 471,056; mért 471,059.

HexHSS

Kitermelés: 1408 mg (2,64 mmol), 87%.

^1H -NMR (D_2O , 360 MHz, δ/ppm): 1,17 (s, 4H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 1,34 (s, 4H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 2,41 (bs, 4H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 3,48 (s, 4H, $-\text{CH}_2-\text{NH}-$); 6,46 (d, $J=7,8$ Hz, 2H, CH_{arom}); 7,29 – 7,34 (m, 4H, CH_{arom}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D_2O , 90 MHz, δ/ppm): 168,88; 128,17; 126,79; 126,19; 126,14; 118,35; 48,64; 47,99; 28,60; 26,46.

IR (ATR), ν/cm^{-1} : 594,7; 696,8; 759,0; 1033,6; 1101,7; 1181,0; 1285,9; 1590,8.

ESI-MS: $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2$ (m/z): $[\text{M}-2\text{Na}+\text{H}]^-$ számított 485,059; mért 485,061.

CyHSS

Kitermelés: 480 mg (0,99 mmol), 32%

^1H -NMR (D_2O , 360 MHz, δ/ppm): 0,99 – 1,12 (m, 4H, $\text{CH}_{\text{gyűrű}}$); 1,53 (bs, 2H, $\text{CH}_{\text{gyűrű}}$); 1,85 (bs, 2H, $\text{CH}_{\text{gyűrű}}$); 2,30 (bs, 2H, $\text{CH}_{\text{gyűrű}}$); 3,57 – 3,62 (m, 4H, $-\text{CH}_2-\text{NH}-$); 6,50 (d, $J=8,3$ Hz, 2H, CH_{arom}); 7,32 – 7,40 (m, 4H, CH_{arom}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D_2O , 90 MHz, δ/ppm): 169,10; 128,10; 127,15; 126,32; 126,06; 118,47; 59,45; 46,45; 29,67; 24,03.

IR (ATR), ν/cm^{-1} : 489,8; 582,0; 821,2; 1139,3; 1201,5; 1238,2; 1445,8; 1524,7.

ESI-MS: $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2$ (m/z): $[\text{M}+\text{H}]^+$ számított 487,119; mért 487,125.

cisz-CyHSS

Kitermelés: 821 mg (1,68 mmol), 55%.

^1H -NMR (D_2O , 360 MHz, δ/ppm): 1,33 – 1,69 (m, 8H, $\text{CH}_{\text{gyűrű}}$); 2,83 (s, 2H, $\text{CH}_{\text{gyűrű}}$); 3,58 – 3,71 (dd, 4H, $-\text{CH}_2-\text{NH}-$); 6,60 (d, $J=8,0$ Hz, 2H, CH_{arom}); 7,43 – 7,47 (m, 4H, CH_{arom}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D_2O , 90 MHz, δ/ppm): 169,31; 127,79; 127,39; 126,46; 126,18; 118,56; 55,69; 46,69; 26,81; 21,81.

IR (ATR), ν/cm^{-1} : 588,8; 692,0; 846,2; 1039,3; 1101,6; 1138,2; 1435,8; 1604,7.

ESI-MS: $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2$ (m/z): $[\text{M}+\text{H}]^+$ számított 487,120; mért 487,122 és $[\text{M}+\text{Na}]^+$ számított 509,102; mért 509,104.

transz-CyHSS

Kitermelés: 868 mg (1,78 mmol), 58%.

^1H -NMR (D_2O , 360 MHz, δ/ppm): 1,05 – 1,17 (m, 4H, $\text{CH}_{\text{gyűrű}}$); 1,57 – 1,60 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{gyűrű}}$); 1,89 – 1,92 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{gyűrű}}$); 2,34 – 2,37 (m, 4H, $-\text{CH}_2-\text{NH}-$); 3,64 (bs, 2H, $\text{CH}_{\text{gyűrű}}$); 6,55 (d, $J=8,8$, 2H, CH_{arom}); 7,38 – 7,45 (m, 4H, CH_{arom}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D_2O , 90 MHz, δ/ppm): 169,13; 128,13; 127,18; 126,34; 126,10; 118,51; 59,47; 46,48; 29,68; 24,06.

IR (ATR), ν/cm^{-1} : 587,5; 694,4; 840,3; 1033,3; 1165,4; 1207,3; 1281,3; 1598,1.

ESI-MS $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2$ (m/z): $[\text{M}+\text{H}]^+$ számított 487,119; mért 487,121 és $[\text{M}+\text{Na}]^+$ számított 509,102; mért 509,104.

***o*-PhHSS**

Kitermelés: 467 mg (0,89 mmol), 28%.

^1H -NMR (D_2O , 360 MHz, δ/ppm): 4,20 (s, 4H, $-\text{CH}_2\text{-NH-}$); 6,80 – 6,93 (m, 6H, CH_{arom}); 7,51 – 7,55 (m, 4H, CH_{arom}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D_2O , 90 MHz, δ/ppm): 157,37; 134,29; 130,82; 128,15; 127,91; 125,12; 120,94; 119,69; 115,53; 46,43.

IR (ATR), ν/cm^{-1} : 677,5; 699,4; 894,3; 1157,3; 1200,4; 1254,3; 1289,2; 1605,1.

ESI-MS $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2$ (m/z): $[\text{M}-2\text{Na}+\text{H}]^-$ számított 479,048; mért 479,098.

***m*-PhHSS**

Kitermelés: 1240 mg (2,36 mmol), 76%.

^1H -NMR (D_2O , 360 MHz, δ/ppm): 4,14 (s, 4H, $-\text{CH}_2\text{-NH-}$); 6,25 – 6,32 (m, 2H, CH_{arom}); 6,57 (d, $J=8,2$ Hz, 2H, CH_{arom}); 7,03 (t, $J=8,0$ Hz, 2H, CH_{arom}); 7,37 – 7,39 (m, 2H, CH_{arom}); 7,48 (s, 2H, CH_{arom}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D_2O , 90 MHz, δ/ppm): 168,87; 149,52; 130,29; 127,52; 126,24; 118,29; 105,67; 101,45; 97,45; 43,94.

IR (ATR), ν/cm^{-1} : 567,2; 682,4; 842,1; 1144,2; 1126,4; 1229,3; 1261,3; 1599,1.

ESI-MS $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2$ (m/z): $[\text{M}-2\text{Na}+\text{H}]^-$ számított 479,048; mért 479,090.

***p*-PhHSS**

Kitermelés: 1372 mg (2,62 mmol), 83%.

^1H -NMR (D_2O , 360 MHz, δ/ppm): 4,16 (s, 4H, $-\text{CH}_2\text{-NH-}$); 6,63 (d, $J=8,0$ Hz, 2H, CH_{arom}); 6,87 (s, 4H, CH_{arom}); 7,45 (d, $J=8,0$ Hz, 2H, CH_{arom}); 7,54 (s, 2H, CH_{arom}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D_2O , 90 MHz, δ/ppm): 168,84; 141,27; 141,11; 131,24; 127,46; 126,36; 118,52; 117,11; 45,55.

IR (ATR), ν/cm^{-1} : 577,5; 682,4; 843,3; 1133,3; 1125,4; 1217,3; 1251,3; 1599,1.

ESI-MS $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2$ (m/z): $[\text{M}-2\text{Na}+\text{H}]^-$ számított 479,048; mért 479,097.

***d*PhHSS**

Kitermelés: 825,05 mg (1,41 mmol), 60%.

^1H -NMR (D_2O , 360 MHz, δ/ppm): 3,14 (dd, $J=13,1$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{-NH-}$); 3,26 (dd, $J=13,1$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{-NH-}$); 3,89 (s, 2H, $-\text{CH-CH-}$); 6,43 (d, $J=9,2$ Hz, 2H, CH_{arom}); 7,05 (s, 2H, CH_{arom}); 7,36 – 7,54 (m, 12H, CH_{arom}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D_2O , 90 MHz, δ/ppm): 169,22; 139,50; 129,10; 128,28; 127,26; 127,17; 126,64; 126,29; 125,56; 118,33; 66,02; 46,27.

IR (ATR), ν/cm^{-1} : 594,7; 697,8; 759,0; 1033,6; 1101,7; 1181,0; 1285,9; 1590,8.

ESI-MS $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2$ (m/z): $[\text{M}-2\text{Na}+\text{H}]^-$ számított 583,121; mért 583,121.

4.4 Vízoldható Pd(II)-szulfonált szalán komplexek előállítása oldatfázisú és mechanokémiai módszerekkel

4.4.1 Oldatfázisú előállítás

Egy Schlenk-edényben 0,24 mmol szulfonált szalán ligandumot és 0,26 mmol $(\text{NH}_4)_2[\text{PdCl}_4]$ -ot oldottam 4 ml vízben. Pár csepp tömény NaOH-oldatot adtam hozzá a ligandum teljes beoldásáig, majd az oldatot 14 órán át 60 °C-on kevertettem. Ezt követően szobahőmérsékletre hűtöttem, majd jéghideg abszolút etanolt (25 ml) adtam hozzá. A kivált sárga színű szilárd komplexet üvegszűrőn szűrtem (G4), kevés abszolút etanollal mostam, és levegőn szárítottam.

4.4.2 Mechanokémiai előállítás

A Pd(II)-szulfonált szalán komplexek előállíthatóak az alapanyagok achát mozsárban történő eldörzsölésével is: 0,24 mmol szulfonált szalánt, 0,24 mmol $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ -ot és 0,24 mmol NaHCO_3 bázist egy achát mozsárban 15 percig alaposan eldörzsöltem. Ezt követően közvetlenül felhasználhatóak voltak az így előállított Pd(II)-komplexek.

Jellemzésük és tisztaságuk ellenőrzése mind a két módszernél ^1H - és ^{13}C -NMR spektroszkópiával történt, D_2O -t alkalmazva oldószerként. A következőkben bemutatott ^1H - és ^{13}C -NMR, IR és ESI-MS adatok mindkét típusú előállításnál megegyeztek. A mechanokémiai előállításnál azonban számolni kell azzal, hogy a szintézis során 1 mol Pd(II)-komplex mellett 2 mol NaCl is képződik, ami a szilárd termékben marad. A kitermelési adatok a komplexek oldatfázisú előállításából származnak.

Az előállított Pd(II)-szulfonált szalán típusú komplexek jellemző adatai:

Na₂[Pd(HSS)]

Kitermelés: 135 mg (0,23 mmol), 97%.

¹H-NMR (D₂O, 360 MHz, δ/ppm): 2,89 (d, $J=8,0$ Hz, 2H, -CH₂-CH₂-); 3,06 (d, $J=8,0$ Hz, 2H, -CH₂-CH₂-); 3,57 (d, $J=13,0$ Hz, 2H, -CH₂-NH-); 4,28 (d, $J=13,2$ Hz, 2H, -CH₂-NH-); 6,93 (d, $J=8,9$ Hz, 2H, CH_{arom}); 7,52 (s, 2H, CH_{arom}); 7,57 (d, $J=9,2$ Hz, 2H, CH_{arom}).

¹³C{¹H}-NMR (D₂O, 90 MHz, δ/ppm): 165,28; 129,49; 128,22; 127,72; 123,69; 118,92; 53,31; 53,17.

IR (ATR), ν/cm^{-1} : 592,7; 604,5; 686,9; 825,4; 1022,6; 1099,9; 1141,7; 1286,01; 1479,0; 1593,3.

ESI-MS C₁₆H₁₆Na₂N₂O₈S₂Pd (m/z): [M-2Na]²⁻ számított 266,970; mért 266,967.

Na₂[Pd(PrHSS)]

Kitermelés: 129 mg (0,22 mmol), 92%.

¹H-NMR (D₂O, 360 MHz, δ/ppm): 1,37 – 1,49 (bs, 1H, -CH₂-CH₂-CH₂-); 1,89 (bs, 1H, -CH₂-CH₂-CH₂-); 2,48 (m, 2H, -CH₂-CH₂-CH₂-); 2,73 (m, 2H, -CH₂-CH₂-CH₂-); 3,26 (bs, 4H, -CH₂-NH-); 6,85 (d, $J=9,0$ Hz, 2H, CH_{arom}); 7,36 (s, 2H, CH_{arom}); 7,46 (d, $J=9,2$ Hz, 2H, CH_{arom}).

¹³C{¹H}-NMR (D₂O, 90 MHz, δ/ppm): 167,27; 130,40; 128,17; 127,69; 126,47; 118,43; 52,47; 51,98; 26,67.

IR (ATR), ν/cm^{-1} : 602,5; 707,8; 823,7; 1038,48; 1103,5; 1198,2; 1290,5; 1477,9.

ESI-MS C₁₇H₁₈N₂O₈S₂PdNa (m/z): [M+Na]⁺ számított 570,945; mért 570,945.

Na₂[Pd(BuHSS)]

Kitermelés: 140 mg (0,23 mmol), 96%.

¹H-NMR (D₂O, 360 MHz, δ/ppm): 1,14 (bs, 2H, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-); 1,79 – 1,82 (m, 4H, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-); 1,90 – 1,99 (m, 2H, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-); 2,88 (d, $J=13,0$ Hz, 2H, -CH₂-NH-); 3,65 (d, $J=13,0$ Hz, 2H, -CH₂-NH-); 6,40 (d, $J=8,0$ Hz, 2H, CH_{arom}); 6,98 (s, 2H, CH_{arom}); 7,06 (d, $J=8,0$ Hz, 2H, CH_{arom}).

¹³C{¹H}-NMR (D₂O, 90 MHz, δ/ppm): 164,72; 129,91; 128,13; 123,30; 118,44; 115,84; 51,80; 47,01; 25,39.

IR (ATR), ν/cm^{-1} : 605,6; 706,6; 831,1; 905,3; 1028,8; 1102,0; 1169,5; 1297,3; 1479,1; 1592,6.

ESI-MS C₁₈H₂₀Na₂N₂O₈S₂Pd (m/z): [M-2Na]²⁻ számított 280,986; mért 280,984.

Na₂[Pd(CyHSS)]

Kitermelés: 135 mg (0,21 mmol), 89%.

¹H-NMR (D₂O, 360 MHz, δ/ppm): 1,26 (*m*, 4H, CH_{gyűrű}); 1,81 (*m*, 2H, CH_{gyűrű}); 2,53 (*m*, 2H, CH_{gyűrű}); 2,81 (*m*, 2H, CH_{gyűrű}); 3,67 – 3,70 (*m*, 2H, -CH₂-NH-); 4,18 – 4,21 (*m*, 2H, -CH₂-NH-); 6,89 (*bs*, 2H, CH_{arom}); 7,05 (*bs*, 4H, CH_{arom}).

¹³C{¹H}-NMR (D₂O, 90 MHz, δ/ppm): 165,52; 129,38; 128,26; 127,71; 123,52; 118,72; 67,33; 50,27; 29,43; 24,13.

IR (ATR), ν/cm^{-1} : 597,1; 624,3; 747,9; 1018,4; 1137,2; 1172,8; 1301,0; 1462,2.

ESI-MS C₂₀H₂₂Na₂N₂O₈S₂Pd (*m/z*): [M+Na]⁺ számított 656,954; mért 656,955.

Na₂[Pd(cisz-CyHSS)]

Kitermelés: 121 mg (0,19 mmol), 79%.

¹H-NMR (D₂O, 360 MHz, δ/ppm): 1,39 – 2,01 (*m*, 8H, CH_{gyűrű}); 2,03 – 2,21 (*m*, 2H, CH_{gyűrű}); 3,59 – 3,69 (*m*, 2H, -CH₂-NH-); 4,44 – 4,47 (*m*, 2H, -CH₂-NH-); 6,89 – 6,91 (*m*, 2H, CH_{arom}); 7,53 – 7,57 (*m*, 4H, CH_{arom}).

¹³C{¹H}-NMR (D₂O, 90 MHz, δ/ppm): 165,47; 129,33; 128,25; 127,66; 123,57; 118,67; 65,07; 51,45; 24,22; 20,58.

IR (ATR), ν/cm^{-1} : 516,1; 634,3; 707,9; 1028,4; 1107,2; 1170,8; 1301,2; 1475,2; 1592,5.

ESI-MS C₂₀H₂₂Na₂N₂O₈S₂Pd (*m/z*): [M+Na]⁺ számított 656,954; mért 656,956.

Na₂[Pd(transz-CyHSS)]

Kitermelés: 132 mg (0,21 mmol), 88%.

¹H-NMR (D₂O, 360 MHz, δ/ppm): 1,25 (*s*, 4H, CH_{gyűrű}); 1,80 (*s*, 2H, CH_{gyűrű}); 2,51 (*s*, 2H, CH_{gyűrű}); 2,79 (*s*, 2H, CH_{gyűrű}); 3,72 – 3,76 (*m*, 2H, -CH₂-NH-); 4,15 – 4,19 (*m*, 2H, -CH₂-NH-); 6,87 – 6,90 (*m*, 2H, CH_{arom}); 7,52 – 7,55 (*m*, 4H, CH_{arom}).

¹³C{¹H}-NMR (D₂O, 90 MHz, δ/ppm): 165,54; 129,40; 128,29; 127,72; 123,53; 118,74; 67,34; 50,29; 29,44; 24,14.

IR (ATR), ν/cm^{-1} : 606,7; 708,8; 1033,3; 1105,3; 1165,3; 1298,4; 1473,3; 1590,4.

ESI-MS C₂₀H₂₂Na₂N₂O₈S₂Pd (*m/z*): [M+Na]⁺ számított 656,954; mért 656,956.

Na₂[Pd(*m*-PhHSS)]

Kitermelés: 124 mg (0,18 mmol), 79%.

¹H-NMR (D₂O, 360 MHz, δ/ppm): 3,00 (*m*, 2H, -CH₂-NH-); 3,70 (*m*, 2H, -CH₂-NH-); 6,51 – 7,48 (*m*, 10H, CH_{arom}).

¹³C{¹H}-NMR (D₂O, 90 MHz, δ/ppm): 167,61; 145,91; 130,79; 130,25; 128,05; 127,87; 127,27; 123,79; 120,59; 119,10; 54,78.

IR (ATR), ν/cm^{-1} : 577,1; 634,3; 745,9; 1022,4; 1018,2; 1201,6; 1301,2; 1499,2.

ESI-MS C₂₀H₁₆Na₂N₂O₈S₂Pd (*m/z*): [M+Na]⁺ számított 652,986; mért 653,001.

Na₂[Pd(dPhHSS)]

Kitermelés: 149 mg (0,20 mmol), 84%.

¹H-NMR (D₂O, 360 MHz, δ/ppm): 2,95 és 3,22 (d, $J=13,0$ Hz, 2H, -CH₂-NH-), 3,80 és 4,25 (d, $J=13,0$ Hz, 2H, -CH₂-NH-), 4,29 és 4,61 (d, $J=4,0$ Hz, 2H, -CH-CH-), 6,88 – 7,55 (m, 16H, CH_{arom}).

¹³C{¹H}-NMR (D₂O, 90 MHz, δ/ppm): 164,47; 163,66; 130,46; 128,86; 128,68; 128,01; 127,58; 126,89; 126,67; 126,55; 123,15; 121,46; 117,98; 117,69; 72,85; 70,36; 51,39; 48,12.

IR (ATR), ν/cm^{-1} : 605,8; 708,8; 1028,7; 1106,1; 1175,4; 1300,8; 1473,1; 1592,7.

ESI-MS C₂₈H₂₄Na₂N₂O₈S₂Pd (m/z): [M-2Na]²⁻ számított 343,001; mért 342,992.

4.5 Vízoldható Ni(II)-szulfonált szalán komplexek előállítása

A megfelelő szulfonált szalán ligandumot (0,24 mmol) 10 ml metanolban oldottam, majd 2 ekvivalens KOH-oldatot adtam hozzá. A Ni(CH₃COO)₂-ot (0,24 mmol, 43 mg) metanol és víz 1:1 arányú elegyében (10 ml) oldottam, majd lassan hozzácepegtettem a szulfonált szalán ligandum metanolos oldatához. Majd szárazra pároltam az oldatot. A szilárd anyagot levegőn szárítottam.

Az előállított Ni(II)-szulfonált szalán komplexek jellemző adatai:

K₂[Ni(HSS)]

Kitermelés: 122 mg (0,22 mmol), 90%.

IR (ATR), ν/cm^{-1} : 593,5 (s); 631,2 (vs); 727,9 (m); 805,3 (m); 1077,8 (vs); 1215,1 (m); 1426,0 (s); 1599,2 (m); 3402,2 (m, br).

ESI-MS C₁₆H₁₆K₂N₂O₈S₂Ni (m/z): [M+K]⁺ számított 602,861; mért 602,869.

K₂[Ni(CyHSS)]

Kitermelés: 131 mg (0,18 mmol), 88%.

IR (ATR), ν/cm^{-1} : 575,9 (vs); 602,3 (vs); 716,6 (s); 899,0 (s); 1022,5 (vs); 1115,7 (vs); 1304,2 (s); 1441,0 (s); 1612,6 (s); 3343,3 (m, br).

ESI-MS C₂₀H₂₂K₂N₂O₈S₂Ni (m/z): [M+K]⁺ számított 656,908; mért 656,909.

K₂[Ni(dPhHSS)]

Kitermelés: 143 mg (0,20 mmol), 83%.

IR (ATR), ν/cm^{-1} : 603,2 (s); 707,5 (s); 996,4 (s); 1023,1 (vs); 1107,1 (vs); 1163,2 (vs); 1299,7 (s); 1493,0 (s); 3389,5 (m, br).

ESI-MS C₂₈H₂₄K₂N₂O₈S₂Ni (m/z): [M+K]⁺ számított 754,923; mért 754,940.

4.6 Vízzoldható Cu(II)-szulfonált szalán komplexek előállítása

0,24 mmol szulfonált szalán ligandumot és 0,24 mmol $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -t oldottam 4 ml vízben. Az adott ligandumtól függően az oldat pH-ját tömény NaOH-oldattal 7,0-8,5-re állítottam. Az így kapott elegyet 14 órán át 60 °C-on kevertettem. Ezt követően lehűtöttem jeges vízben és hideg abszolút etanolt (30 ml) adtam hozzá. A kivált szilárd anyagot üvegszűrőn szűrtem (G4), hideg etanollal mostam és levegőn szárítottam.

Az előállított Cu(II)-szulfonált szalán típusú komplexek jellemző adatai:

Na₂[Cu(HSS)]

Kitermelés: 108 mg (0,19 mmol), 82%.

IR (ATR), v/cm^{-1} : 592,7 (s); 604,5 (vs); 686,9 (m); 825,4 (m); 1022,6 (vs); 1099,9 (vs); 1141,7 (s); 1286,0 (m); 1479,0 (s); 1593,3 (m); 3416,6 (m, br).

UV-Vis, $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$, nm ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$): 388 (1052), 610 (145).

ESI-MS $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2\text{Cu}$ (m/z): $[\text{M}+\text{Na}]^+$ számított 559,9332; mért 559,9329.

Na₂[Cu(PrHSS)]

Kitermelés: 125 mg (0,22 mmol), 92%.

IR (ATR), v/cm^{-1} : 604,3 (vs); 706,6 (s); 830,6 (m); 1029,4 (vs); 1101,3 (vs); 1166,5 (vs); 1273,0 (s); 1482,0 (s); 1596,4 (m); 3197,2 (w, br); 3401,3 (m, br).

UV-Vis, $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$, nm ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$): 396 (1020), 617 (102).

ESI-MS $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2\text{Cu}$ (m/z): $[\text{M}+\text{Na}]^+$ számított 573,9488; mért 573,9486.

Na₂[Cu(BuHSS)]

Kitermelés: 105 mg (0,18 mmol), 75%.

IR (ATR), v/cm^{-1} : 605,6 (vs); 706,6 (s); 831,1 (m); 905,3 (m); 1028,8 (vs); 1102,0 (vs); 1169,5 (vs); 1297,3 (s); 1479,1 (vs); 1592,6 (s); 3233,8 (w, br); 3418,5 (m, br).

UV-Vis, $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$, nm ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$): 390 (1270), 608 (109).

ESI-MS $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2\text{Cu}$ (m/z): $[\text{M}+\text{Na}]^+$ számított 587,9645; mért 587,9644.

Na₂[Cu(cisz-CyHSS)]

Kitermelés: 86 mg (0,15 mmol), 61%.

IR (ATR), ν/cm^{-1} : 563,9 (vs); 605,9 (vs); 704,5 (s); 841,0 (s); 906,7 (m); 1033,5 (vs); 1126,6 (vs); 1166,9 (vs); 1280,9 (s); 1481,5 (s); 1593,4 (s); 3229,0 (s, br); 3435,1 (m, br).

UV-Vis, $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$, nm($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$): 384 (1348), 606 (270).

ESI-MS $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2\text{Cu}$ (m/z): $[\text{M}+\text{Na}]^+$ számított 613,9801; mért 613,9803.

$\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{transz-CyHSS})]$

Kitermelés: 117 mg (0,20 mmol), 82%.

IR (ATR), ν/cm^{-1} : 607,6 (vs); 709,5 (s); 828,3 (s); 912,9 (m); 1032,1 (vs); 1104,5 (vs); 1137,1 (vs); 1297,6 (s); 1478,9 (vs); 1592,0 (s); 2862,0 (w); 2936,6 (w); 3230,5 (m); 3418,2 (m, br).

UV-Vis, $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$, nm($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$): 386 (1021), 598 (287)

ESI-MS $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2\text{Cu}$ (m/z): $[\text{M}+\text{Na}]^+$ számított 613,9801; mért 613,9803.

$\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{dPhHSS})]$

Kitermelés: 97 mg (0,14 mmol), 59%.

IR (ATR), ν/cm^{-1} : 600,7 (s); 706,2 (s); 831,2 (m); 996,4 (s); 1033,0 (vs); 1108,2 (vs); 1135,4 (vs); 1294,2 (s); 1477,0 (s); 1593,0 (s); 3409,9 (m, br).

UV-Vis, $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$, nm($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$): 394 (1651), 604 (334).

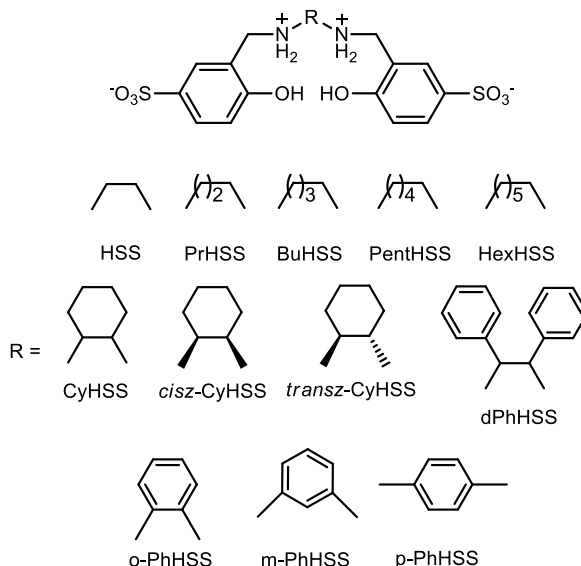
ESI-MS $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2\text{Cu}$ (m/z): $[\text{M}+\text{Na}]^+$ számított 711,9958; mért 711,9959.

5. Eredmények és értékelésük

5.1 Szulfonált szalán típusú ligandumok előállítása és jellemzése

Doktori munkám során a kutatócsoportunkban korábban kidolgozott módszer alapján [1, 19, 20, 21, 113, 114, 117] számos új szalén, szalán és vízoldható szulfonált szalán típusú ligandumot, és ezek különböző átmenetifém-komplexeit állítottam elő. A szalicilidénrészeket összekötő diamin híd változtatásával kapott szulfonált szalán típusú ligandumok szerkezeti képletei a **28. ábrán** láthatóak.

A ligandumokat ikerionos (szabad savi) formában kaptam meg, melyek vízben csak megfelelő pH-n oldódnak. Rövidített nevüket az alap ligandum – hidrogénezett szulfonált szalén (HSS) – szerint kapták a diamin híd szerkezetének megfelelően.

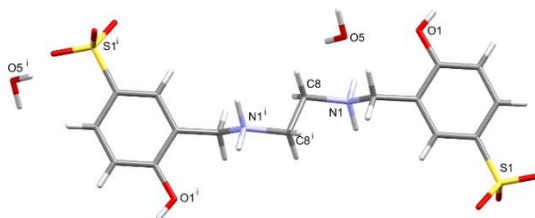


28. ábra: Az előállított szulfoszalán ligandumok

5.1.1 Szulfonált szalánok szerkezetigazolása egykristály röntgendiffrakcióval

A szulfonsavcsoportokat tartalmazó vegyületek kristályosítása nehéz feladat. Erre kiváló példa a gyakran használt monoszulfonált trifenil-foszfin nátriumsója (*mtppps*-Na), melyet 1958-ban sikeresen előállítottak, de röntgenszerkezetét mégis csak három évtizeddel később tudták meghatározni [115]. A ligandumok jellemzésére kiterjedt röntgendiffrakciós vizsgálatokat végeztünk. Sikerült röntgenkristallográfiás mérésre alkalmas egykristályt nyernünk számos ikerionos szulfonált szalán ligandumból. A HSS, PrHSS, BuHSS, és a CyHSS ligandumokat vízből kristályosítottuk (29.ábra; **Függelék: F2.-F13. ábra**).

A vízből nyert kristályokat összehasonlítottuk a szintézisük során kapott mikrokristályos termékek pordiffrakciós felvételével és arra jutottunk, hogy mind a kristályos mind a por anyag szerkezete megegyezik (**Függelék: F4. és F8. ábra**). Jellemzően az elemi cellákban az ikerionos ligandumok fele és legalább egy vízmolekula foglal helyet.



29. ábra: A HSS ligandum molekulaszervezete

A ligandumok oxigén és nitrogén donoratomjai miatt az aromás gyűrűk között kialakuló kölcsönhatások és a kiterjedt hidrogénkötés hálózatok stabilizálják a kristályrácsokat (**Függelék: S1. és S2. Táblázat**). A nitrogén, és a fenolos oxigénatomjai is protonáltak, a szulfonsavcsoportok pedig deprotonáltak minden ligandumban. Szerkezetük igazolja továbbá azt is, hogy a szulfonálás para helyzetben történt.

A *cisz*-CyHSS és a *transz*-CyHSS mellett a CyHSS elegyből csak a *cisz*-(*mezo*)-CyHSS-t sikerült kristályosítani.

Sajnos, a dPhHSS ligandumot nem sikerült vízből kristályosítani, így a vegyületet DMSO-ban dörzsöltük el és csak hónapok múlva sikerült mérésre alkalmas egykristályokat kapni (**Függelék: F14. és F15. ábra**).

5.1.2 Koordinációs kémia és katalízis kapcsolata: oldategyensúlyi vizsgálatok

A víz oldószerként való felhasználása lehetővé teszi a katalitikus reakciók végrehajtását különböző pH-értékek mellett, amelyeket egyszerű savak és bázisok vagy pufferek hozzáadásával állíthatunk be, és szabályozhatunk (pH-sztatikus körülményeket is alkalmazva) [116].

A reakcióelegy pH-jának változtatása erőteljesen befolyásolhatja a különféle fémkomplexek kialakulását (mind összetételüket, mind koncentrációjukat), és ez tükröződhet a katalitikus reakció eredményeiben is. Ezért is fontos megismerni egy adott fém/ligandum rendszer koordinációs kémiáját akkor is, ha a katalizátort (vagy annak prekursorát) jól meghatározott, izolált fémkomplekként alkalmazzuk.

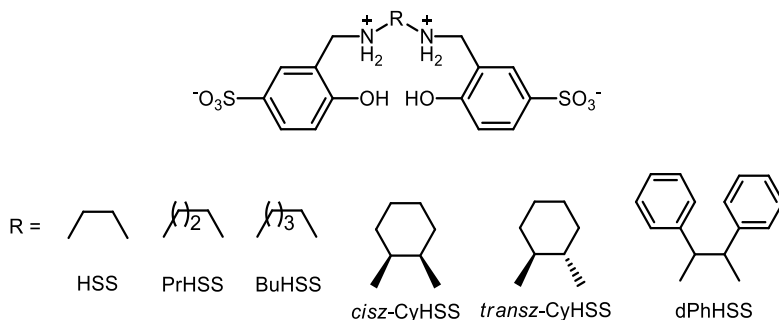
A vizes oldatokban végzett speciációs vizsgálatokhoz az egyik legmegbízhatóbb és legszélesebb körben alkalmazható módszer a pH-potenciometria, amely információt nyújthat a különféle fémkomplexek koncentráció-eloszlásáról és sztöchiometriájáról is a pH függvényében. Így lehetséges a kialakuló fémkomplexek azonosítása akár a katalízis körülményei között is (bár ez nem feltétlenül lesz azonos a valódi katalitikus hatású vegyülettel).

Ráadásul a szalicilidénrészeket összekötő diamin híd változtatásával különböző karakterű szulfonált szalán ligandumokat állíthatunk elő. Ezek egymástól eltérő oldhatósági tulajdonságokkal rendelkezhetnek, és emiatt nehézkessé is válhat a különböző típusú fémkomplexek szintézise.

A ligandumok módosítása lehetőséget teremt a komplexált fémion tulajdonságainak és a kialakuló fémkomplex sztérikus jellemzőinek finomhangolására, ami nyilvánvalóan következményekkel jár a vegyület fizikai (pl. oldhatóság) és kémiai (pl. katalitikus aktivitás) tulajdonságaira.

A ligandumok és a komplexeik szerkezetének módosításait érdemes megvizsgálni a nagyobb szelektivitás és hozam elérése érdekében is. Többek között ezért is volt célunk, hogy kvantitatív megközelítést alkalmazzunk a pH változtatásával képződő komplexféleségek meghatározásához.

5.1.3 Szulfonált szalán típusú ligandumok sav-bázis tulajdonságai



30. ábra: A pH-potenciometriásan vizsgált szulfonált szalán típusú ligandumok

Meghatároztuk a HSS, PrHSS és a BuHSS, *cisz*-CyHSS, *transz*-CyHSS és a dPhHSS ligandumok deprotonálódási állandóit (pK_a) pH-potenciometriás titrálással (30. ábra, 2. táblázat). A vizsgált ligandumok szerkezetéből következik, hogy a szulfonsavcsoportok, a fenolos hidroxilcsoportok és a szekunder ammóniumionok részt vehetnek a deprotonálódási folyamatokban.

A pH-potenciometriás adatok azonban egyértelműen azt mutatják, hogy a szulfonsavcsoportok deprotonálására $pH=1,5$ alatt kerül sor, amely érték nem tartozik a potenciometriásan mérhető pH-tartományba. Ezért négy deprotonálódási állandót határozhatunk meg pH-potenciometriával, míg a pH-függő ^1H - és ^{13}C -NMR kísérletek lehetőséget kínáltak az egyes csoportok pK_a -értékeinek hozzárendelésére.

2. táblázat: A vizsgált szulfonált szalán típusú ligandumok deprotonálódási állandói ^a (pK_a). ($I = 0,2 \text{ M KCl}$, $T = 298 \text{ K}$)

	<i>HSS</i>	<i>PrHSS</i>	<i>BuHSS</i>	<i>cisz</i> - <i>CyHSS</i>	<i>transz</i> - <i>CyHSS</i>	<i>dPhHSS</i>
H ₄ L	6,00(8)	6,93(8)	6,94(4)	4,32(5)	4,45(4)	6,13(6)
H ₃ L	7,44(7)	7,82(8)	7,81(4)	7,71(4)	7,65(4)	6,68(7)
H ₂ L	8,75(6)	9,57(7)	10,08(3)	9,10(4)	9,13(4)	9,33(6)
HL	10,64(4)	11,28(4)	11,47(2)	11,42(2)	11,37(2)	9,86(6)
ΣH _i L	32,83	35,60	36,30	32,55	32,60	32,00

^a A 3σ standard szórás a zárójelben található.

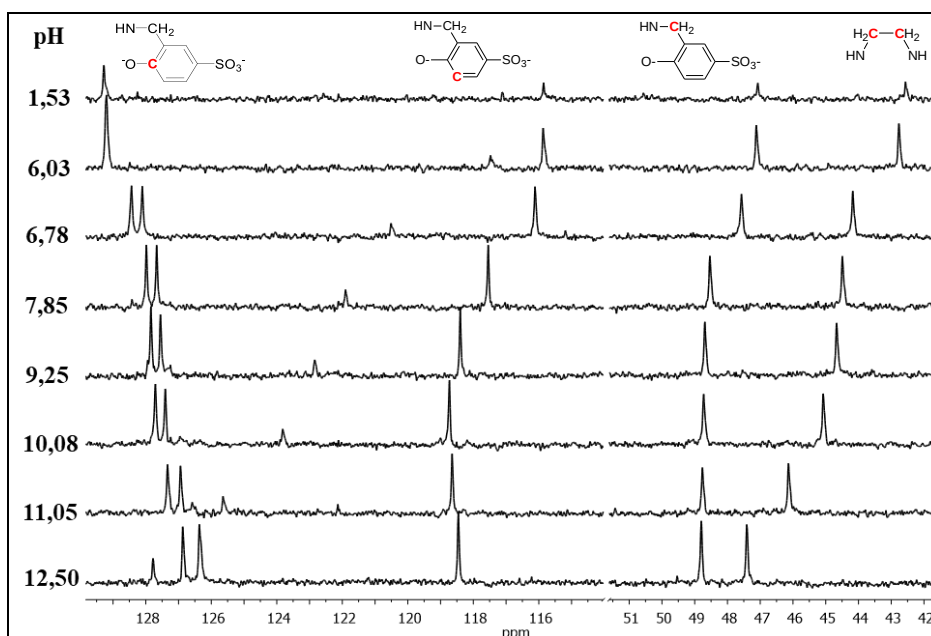
Megállapítható, hogy az ammóniumion savassága jelentősen fokozódik a ciklohexil híddal rendelkező ligandumok (*cisz*-CyHSS és *transz*-CyHSS) esetében. A szekunder aminocsoport és a protonált fenolos hidroxilcsoport közötti intramolekuláris hidrogénkötés kialakulása ezekben a rendszerekben jelentősebb, mint a HSS, PrHSS, BuHSS és dPhHSS esetében (2. táblázat). Emiatt az első deprotonálási lépés is elkülönül a későbbi deprotonálási folyamatoktól. A pH növelésével a további deprotonálódási lépések jelentősen

átfedik egymást. Mivel korábban röntgendiffrakcióval már vizsgáltuk a *cisz*-CyHSS és a *transz*-CyHSS ligandumokat, tudtuk, hogy a két ciklohexilgyűrű pontosan fedésben van, és csak az aromás gyűrűk helyzete különbözik a szilárd fázisban.

5.1.4 Szulfonált szalán típusú ligandumok NMR-pH titrálása

Az ^1H - és ^{13}C -NMR spektrumokat D_2O -ban vettük fel, a megfelelő pH értékeket pedig NaOD és DCl alkalmazásával állítottuk be. Az ^1H - és ^{13}C -NMR kémiai eltolódásokat a standard DSS jeléhez viszonyítottuk.

A HSS ligandum protonlecsatolt $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektrumainak kiválasztott részeit a pH függvényében a **31. ábra** mutatja, míg a többi vizsgált rendszer $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektrumai a **Függelékben** találhatóak (**F16. és F17. ábra**).



31. ábra: A HSS ligandum $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektrumai a pH függvényében

Az NMR-adatok elemzése alapján nyilvánvaló, hogy a legkisebb mérhető pK_a -érték a protonált aminocsoport egyik protonjának távozásához

tartozik. Enyhén savas pH-tartományban drasztikus eltolódást figyeltünk meg az NMR spektrumok alifás régiójában, megerősítve a korábban említett deprotonálódási folyamatot. Az aminocsoport viszonylag kicsi pK_a -értéke arra utal, hogy a szekunder ammóniumion és a protonált fenol hidroxilcsoportja között molekulán belüli hidrogénkötés alakul ki. A pH emelésével a további deprotonálódási folyamatok már jelentős átfedésben vannak, azonban a $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektrumok aromás részének eltolódása alapján ezeket a folyamatokat hozzá lehet rendelni a fenolos hidroxilcsoportok deprotonálásához. Erősen lúgos oldatokban pedig a legnagyobb pK_a érték a másik ammóniumion deprotonálódásához tartozik.

A pH-potenciometriás mérések eredményei azt is megmutatták, hogy a PrHSS-ben és a BuHSS-ben a két szalicilidénrész közötti híd növekvő mérete jelentősen növeli a fenolos hidroxilcsoportok és a szekunder aminocsoportok bázisosságát, ami ezáltal nagyobb N -bázicitást eredményez a HSS-hez képest. Ezt a hatást NMR spektroszkópiával is bebizonyítottuk, ahol az alifás régió eltolódása nagyobb a PrHSS és a BuHSS esetében, mint a HSS-nél (**Függelék: F16. és F17. ábra**).

5.2 Pd(II)-szulfoszalán komplexek

5.2.1 Szulfonált szalán ligandumok Pd(II)-komplexeinek képződése és egyensúlyi jellemzői vizes oldatban

A Pd(II)-szulfonált szalán rendszerek egyensúlyi vizsgálatát szintén pH-potenciometriás titrálással végeztük, és a kialakuló komplexek stabilitási állandóit **3. táblázatban** foglaltuk össze.

Fontos megjegyezni, hogy a Pd(II)/szulfonált szalán rendszerek titrálása során a kloridion jelenléte, és így a $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ és $[\text{PdCl}_3]^-$ komplexféleségek képződése eltolja a Pd(II)-szulfonált szalán komplexek képződését a mérhető pH-tartományba. Kloridion nélkül a komplexképződés már nagyon savas

körülmények között is lezajlik, meggátolva a stabilitási állandók meghatározását.

Az összehasonlítás kedvéért a **3. táblázatban** mutatom be a Ni(II)/szulfonált szalán rendszerek (lásd **5.3.1 fejezet**) egyensúlyi adatait is.

3. táblázat: A palládium(II)^a és a nikkel(II) és a ligandumok^b között képződött komplexek stabilitási állandói ($\log\beta_{pqr}$) ($I = 0,2 \text{ M KCl}$, $T = 298 \text{ K}$)

	HSS	PrHSS	BuHSS
[PdHLCI]	37,31(5)	36,98(6)	37,3(5)
[PdL]	31,2(2)	29,5(2)	31,7(5)
[NiLH]	18,7(1)	19,07(2)	15,98(5)
[NiL]	13,00(4)	12,15(2)	7,89(2)
pK_{PdL}^{PdHLCI}	6,11	7,48	5,60
pK_{NiL}^{NiHL}	5,70	6,92	8,09

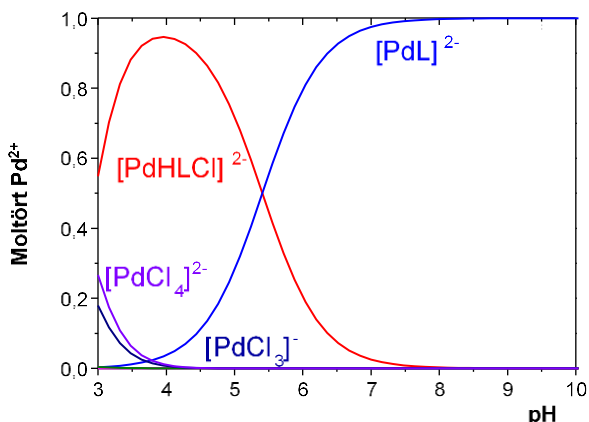
^a A palládium(II) kloro-komplexeit figyelembe vettük a stabilitási állandók számításánál. Ezek a következők: [PdCl]⁺ ($\log\beta = 5,08$); [PdCl₂] ($\log\beta = 8,88$); [PdCl₃]⁻ ($\log\beta = 11,30$); [PdCl₄]²⁻ ($\log\beta = 12,18$). [117]

^b A 3 σ standard szórás a zárójelben található.

A kialakuló komplexfélések moláris eloszlása a Pd(II):HSS = 1:1 rendszerben a **32. ábrán** látható, míg a Pd(II):PrHSS = 1:1 és a Pd(II):BuHSS = 1:1 rendszerek eloszlása a **Függelékben** található (**F18. és F19. ábra**).

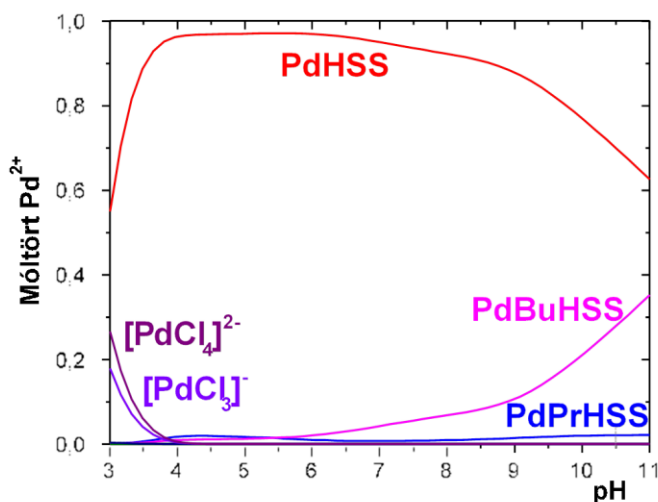
A Pd(II) esetében a komplexképződés minden esetben a PdHLCI komplexszel kezdődik, enyhén savas pH-tartományban. Ezekben a komplexekben a Pd(II) koordinációs szférájába az (O,N,N) donorkészlet lép be, és a jelen lévő kloridion kiegészíti a síknégyszetes környezetet. A pH további emelése egy deprotonálódási folyamat mellett a PdL komplex képződését eredményezi (**32. ábra**).

Ezekben a komplexekben a kloridion helyére már a fenolos-O-donor lép, és kapcsolt kelátrendszereket képez (6,5,6), (6,6,6) és (6,7,6) gyűrűméretekkel, a HSS, a PrHSS és a BuHSS esetében.



32. ábra: A Pd(II):HSS = 1:1 rendszerben képződött komplexek eloszlása a pH függvényében ($c_L = 2,0$ mM)

A szulfoszalán ligandumok Pd(II)-kötési képességeinek összehasonlítására elméleti eloszlási görbéket számoltunk, melyekből egyértelműen látszik, hogy a Pd(II) a (6,5,6)-tagú csatolt kelátrendszer ([Pd(HSS)]²⁻) részesíti előnyben (**33. ábra**). A három ligandum PdL komplexének stabilitási állandói nagyjából megegyeznek, bár látható, hogy a HSS hatékonyabb Pd(II)-kelátorként viselkedik, mint a PrHSS vagy a BuHSS.

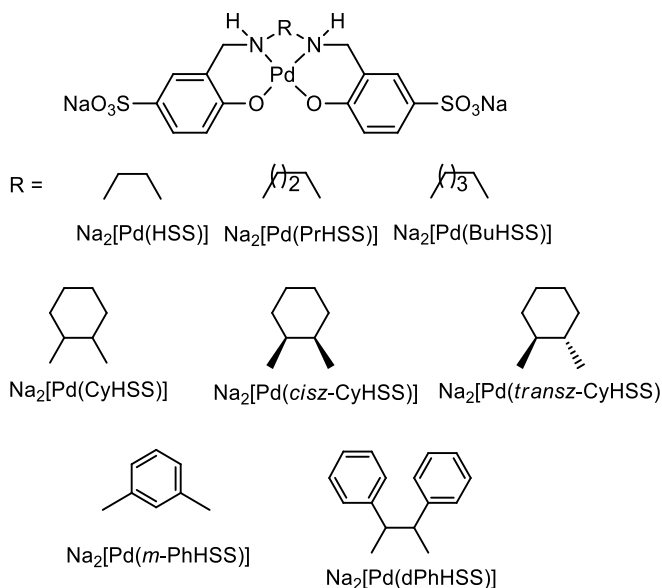


33. ábra: Számított eloszlás görbék a Pd(II):HSS:PrHSS:BuHSS = 1:1:1:1 rendszerekben ($c_L = 2,0$ mM)

5.2.2 Szulfonált szalán ligandumok Pd(II)-komplexeinek előállítása és jellemzése

A Pd(II)-komplexek oldatfázisú szintézisét irodalmi recept [1, 117] szerint végeztem (**34. ábra**). A megfelelő szulfonált szalán ligandum és $(\text{NH}_4)_2[\text{PdCl}_4]$ ekvivalens arányú elegyét (pH=8-9), egy éjszakán át 60 °C-on kevertettem, majd hűtés után etanolt adagoltam hozzá. Ezután a kivált citromsárga színű Pd(II)-komplext szűrtem, és etanollal mostam.

Az így kapott vízdoldható komplexek nem érzékenyek a levegő jelenlétére, és vizes oldatuk akár hónapokig is eltartható anélkül, hogy a katalitikus aktivitásuk csökkenne (**34. ábra**). Azonban sikerült egyszerű mechanokémiai módszerrel, egy achát mozsárban őrölve is előállítanom a Pd(II)-komplexeiket.



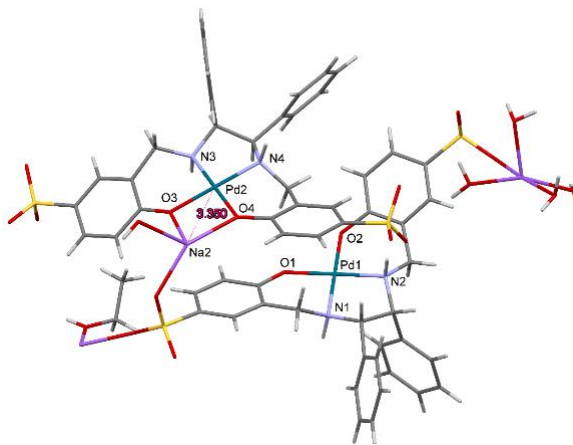
34. ábra: Az előállított vízdoldható Pd(II)-szulfonált szalán komplexek

5.2.2.1 Szulfonált szalán ligandumok Pd(II)-komplexeinek egykristály röntgendiffrakciós meghatározása

Az ilyen típusú szulfonált N_2O_2 ligandumokat tartalmazó palládium komplexek röntgenkristallográfiás vizsgálatára nem volt példa korábban az irodalomban. Munkám során három palládium komplexből is sikerült röntgendiffrakciós mérésre alkalmas egykristályt növesztetni [118].

A $Na_2[Pd(PrHSS)]$ és a $Na_2[Pd(BuHSS)]$ komplexeket 1M-os KOH-oldatban oldottam és 2-propanolt rétegeztem rájuk. A csövekben hónapok után jelentek meg a mérésekre alkalmas sárga tűkristályok (**Függelék: F20. ábra, S3. Táblázat**). A $Na_2[Pd(PrHSS)]$ komplex az ortorombos $Pnma$ tércsoportba kristályosodik, míg a $Na_2[Pd(BuHSS)]$ ugyancsak ortorombos kristály osztályba, de a $P2_12_12_1$ tércsoportba kristályosodik. Mindkét vegyületre igaz, hogy a Pd(II)-szulfonált szalán komplex $-SO_3^-$ csoport oxigénatomjai és a vízmolekulák a K^+ -ionnal szervesen polimer láncot alkotnak. A legnagyobb igyekezetünk ellenére is a kristályok ikres szerkezetűek, illetve a felépítő szervesen polimer láncok rendezetlenek. Sajnos, így a komplexek kötéstávolságait és szögeit nem tudjuk összehasonlítani.

A $Na_2[Pd(dPhHSS)]$ komplex egykristályát etanolos oldatából sikerült előállítani (**35. ábra**).



35. ábra: A két $Na_2[Pd(dPhHSS)]$ komplex molekulaszerkezete

A monoklin $P2_1/n$ tércsoportban kristályosodó vegyület elemi cellájában két különböző Pd(II)-szulfonált szalán komplex található. Mindkét Pd(II)-ion $N2O2$ koordinációs módú és síknégyzetes elrendeződésű. A jelen lévő Na^+ -ionok a vízmolekulákkal, etanolokkal és a komplexek szulfonsavcsoportjaival szervesen polimerláncokat alkotnak (**Függelék: F21.-F22. ábra, S4. Táblázat**).

Ezek az első szulfonált szalánt tartalmazó Pd(II)-komplexek az irodalomban, melyek molekulaszervezete röntgendiffrakciós mérésekkel bizonyított. Mindez kiválóan egészíti ki a komplexek spektroszkópiás jellemzését.

A HexHSS és a HeptHSS, valamint a *o/p*-PhHSS vegyületek esetében az átmenetifém-komplexeik előállítására irányuló kísérleteink minden erőfeszítésünk ellenére sikertelenek voltak. Bár a ligandumok megfelelő spektrális tulajdonságokat mutattak (IR, ^1H - és $^{13}C\{^1H\}$ -NMR, ESI-MS), a komplexeikből nem kaptunk egységes anyagokat, a mért NMR spektrumok ezen rendszerek esetében nem voltak egyértelműek. Sajnos spektrális adataik nem egyeztek a várt értékekkel, ami valószínűleg más koordinációs módra utal.

5.2.3 Pd(II)-szulfonált szalán komplexek alkalmazása vizes közegű Suzuki-Miyaura keresztkapcsolási reakciók katalizátoraként

Korábbi kutatásokból már ismert, hogy egyes Pd(II)-szulfoszalán komplexek katalitikus aktivitást mutatnak hidrogénezésben, redox izomerizációban, és a Sonogashira C-C keresztkapcsolási reakcióban [1, 19, 116].

Doktori munkám során részletesen vizsgáltam vizes közegű Suzuki-Miyaura kapcsolásban az előállított Pd(II)-szulfonált szalán komplexek katalitikus tulajdonságait. Számos jódszármazék kapcsolását végeztem el, és megvizsgáltam a nehezebben aktiválható bróm- és klórszármazékok kapcsolását is.

Modellreakcióként a gyakran használt jódbenzol és fenilboronsav kapcsolását alkalmaztam. A reakciókörülmények optimalizálásához a $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{BuHSS})]$ komplexet használtam, mivel a többi Pd(II)-komplexhez képest ez volt a legnagyobb hozammal előállítható.

Első kísérleteim során számos szerves és szervetlen bázis hozzáadásával végeztem reakciókat (**4. táblázat**). Oldószerként ioncserélt vizet alkalmaztam, szerves oldószert nem adtam a rendszerhez, így a szerves fázist csak a szubsztrátumok és/vagy a szerves bázisok alkották.

Látható, hogy a kapcsolási reakciók gyakorlati kivitelezéséhez egyértelműen előnyös valamilyen bázis használata (**4. táblázat**). Erre a jelenségre magyarázat lehet a kiindulási boronsavak erős bázis hatására lejátszódó deprotonálódása.

Az általam vizsgált szerves és szervetlen bázisok közül a cézium-karbonát segítette leginkább a kapcsolat lejátszódását. Ezért a komplexek aktivitásának további felderítésére vizsgálataimat ezzel a bázissal végeztem.

4. táblázat: A szerves és szervetlen bázisok anyagi minőségének vizsgálata

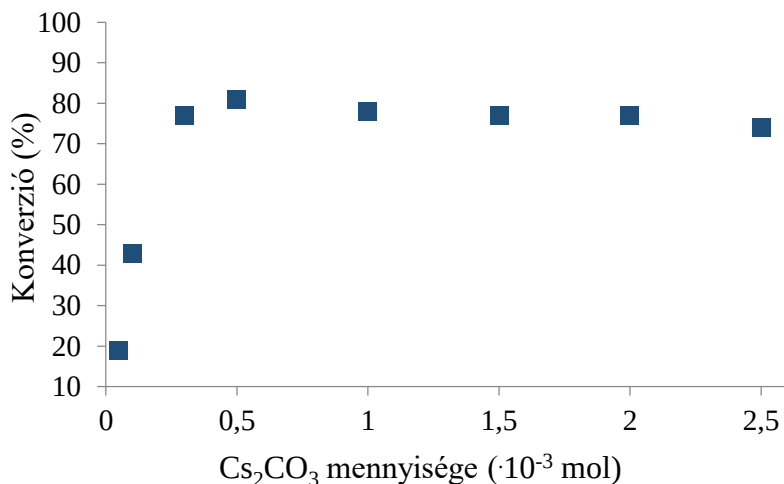
$$\text{C}_6\text{H}_5\text{B(OH)}_2 + \text{I-C}_6\text{H}_5 \xrightarrow[\text{bázis, H}_2\text{O}]{\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{BuHSS})]} \text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_5$$

Bázis	Konverzió (%)	TOF (h ⁻¹)
-	2	140
NaOH	42	2940
KOH	46	3220
Na ₂ CO ₃	83	5810
K ₂ CO ₃	87	6090
Cs ₂ CO ₃	90	6300
HCOONa	21	1470
HCOOK	16	1120
Trietil-amin	60	4200
1,5-Diazabicyklo[4.3.0] non-5-én	7	490

Reakciókörülmények: 7,14·10⁻⁸ mol Na₂[Pd(BuHSS)];
 5,0·10⁻⁴ mol jódbenzol; 7,5·10⁻⁴ mol fenilboronsav;
 2,0·10⁻³ mol bázis; V_{víz} = 3 ml; t = 1 óra; T = 80 °C.

Felmerült a kérdés, hogy ezekkel a katalizátorokkal a Suzuki-Miyaura reakció vizes közegben érzékeny-e a levegőre, ugyanis az inert atmoszféra mellőzése nagyban leegyszerűsíti a szintézisek kivitelezését, különös tekintettel a nagyobb mennyiségekben kivitelezett reakciókra. Az elvégzett próbareakciók során arra az eredményre jutottam, hogy a levegő jelenléte nem volt hatással a kapcsolásra, ezért további kísérleteimet aerob körülmények között végeztem.

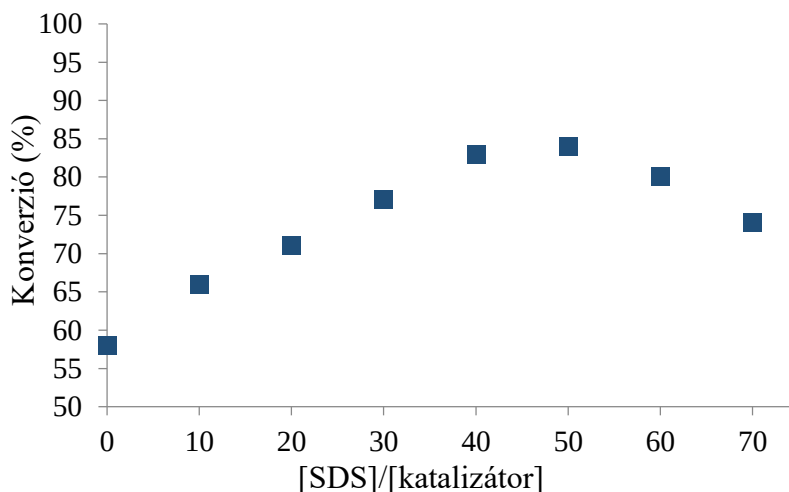
A megfelelő bázis, a cézium-karbonát kiválasztása után megvizsgáltam a mennyiségének hatását a reakcióra. Mint az a **36. ábrán** látható, a bázis mennyiségének növelésével a konverzió is folyamatosan nőtt, azonban 5,0·10⁻⁴ mol bázis hozzáadására eléri a maximumot, és mennyiségének további növelése már nem eredményezte a konverzió növekedését.



36. ábra: A bázis mennyiségének hatása a reakcióra

Reakciókörülmények: $7,14 \cdot 10^{-8}$ mol $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{BuHSS})]$; $5,0 \cdot 10^{-4}$ mol jódbenzol;
 $7,5 \cdot 10^{-4}$ mol fenilboronsav; $V_{\text{víz}} = 3$ ml; $t = 30$ perc; $T = 80$ °C.

Fázistranszfer katalizátorok hozzáadásával bizonyos esetekben gyorsíthatók a reakciók, nagyobb hozam vagy jobb kitermelés érhető el használatukkal. Meg kell azonban említeni azt is, hogy sokszor megnehezítik a reakcióelegyek feldolgozását.

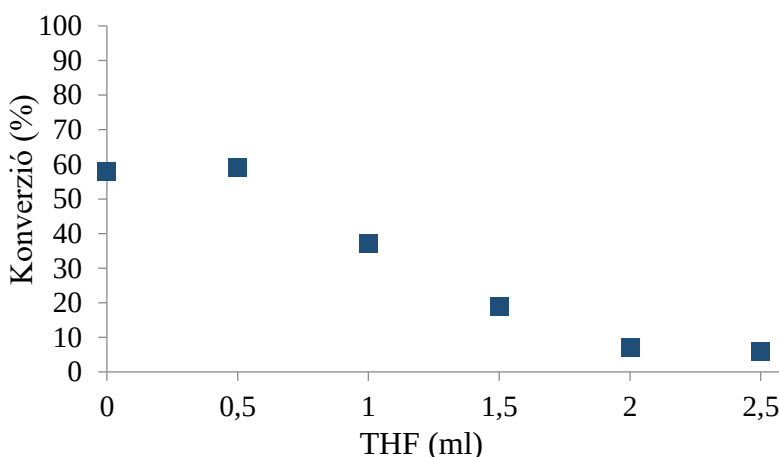


37. ábra: SDS fázistranszfer katalizátor hatása a reakcióra

Reakciókörülmények: $7,14 \cdot 10^{-8}$ mol $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{BuHSS})]$; $5,0 \cdot 10^{-4}$ mol jódbenzol;
 $7,5 \cdot 10^{-4}$ mol fenilboronsav; $5,0 \cdot 10^{-4}$ mol Cs_2CO_3 ; $V_{\text{víz}} = 3$ ml; $t = 15$ perc; $T = 80$ °C.

Én egy anionos felületaktív anyagot, a nátrium-dodecil-szulfátot (SDS) választottam erre a célra (**37. ábra**), és azt tapasztaltam, hogy hozzáadásával valóban nőtt az átalakulás mértéke. A legnagyobb konverzió értéket $50/1 = [\text{SDS}]/[\text{katalizátor}]$ arány alkalmazásával értem el, az SDS mennyiségének további növelése csak rontott a katalizátor aktivitásán.

Ha vízzel elegyedő szerves oldószert (pl. THF) adunk a reakcióelegyhez elvileg hasonló eredményt várhatnánk. Kis mennyiségű THF hozzáadása nem volt hatással a reakcióra, azonban a THF mennyiségének növelése inhibálta a reakciót (**38. ábra**).

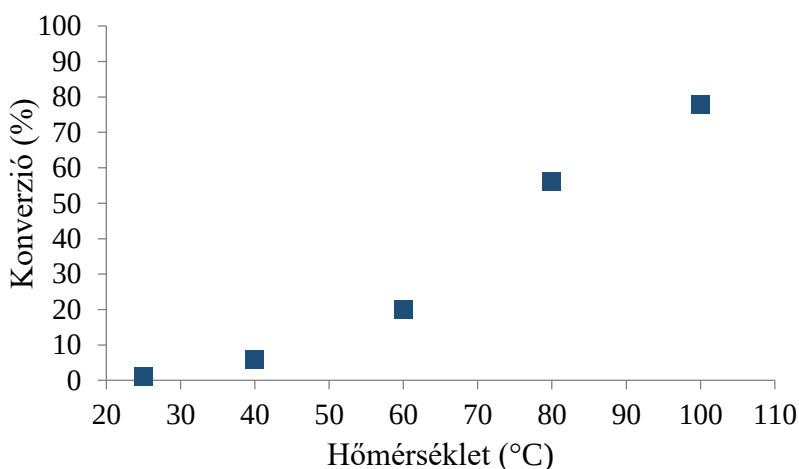


38. ábra: Szerves oldószer hatása a reakcióra

Reakciókörülmények: $7,14 \cdot 10^{-8}$ mol $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{BuHSS})]$; $5,0 \cdot 10^{-4}$ mol jódbenzol;
 $7,5 \cdot 10^{-4}$ mol fenilboronsav; $5,0 \cdot 10^{-4}$ mol Cs_2CO_3 ; $V_{\text{oldószer}} = 3$ ml; $t = 15$ perc; $T = 80$ °C.

Ez a jelenség valószínűleg azzal magyarázható, hogy a víz döntő szerepet játszik a katalitikusan aktív Pd(II)-szulfonált szalán komplexek kialakulásában.

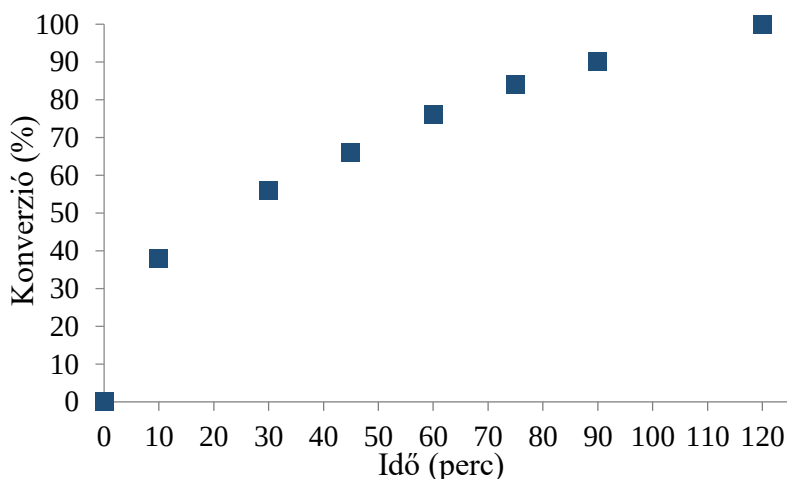
Vizsgáltam a hőmérséklet hatását is, és ahogyan azt vártuk, a hőmérséklet emelésével a konverzió értéke is folyamatosan nőtt (**39. ábra**). Mivel a reakció már alacsonyabb hőmérsékleten is lejátszódik, ez gyakorlati szempontból lehetőséget teremt a hőérzékeny szubsztrátumok kapcsolási reakciójára.



39. ábra: Jódbenzol fenilboronsavval történő kapcsolásának hőmérsékletfüggése

Reakciókörülmények: $2,0 \cdot 10^{-8}$ mol $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{BuHSS})]$; $5,0 \cdot 10^{-4}$ mol jódbenzol;
 $7,5 \cdot 10^{-4}$ mol fenilboronsav; $5,0 \cdot 10^{-4}$ mol Cs_2CO_3 ; $[\text{SDS}]/[\text{katalizátor}] = 50/1$;
 $V_{\text{víz}} = 3$ ml; $t = 30$ perc; $T = 80$ °C.

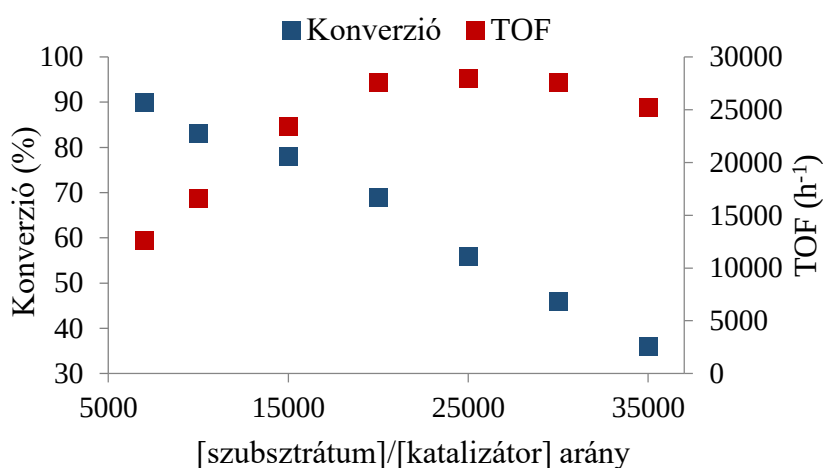
Megnéztem a reakció időbeni lefutását is (**40. ábra**). A kezdeti gyors növekedés után lassabban, de viszonylag egyenletesen nő a konverzió. Az átalakulás pedig 120 perc alatt már teljes.



40. ábra: Jódbenzol fenilboronsavval történő kapcsolásának időfüggése

Reakciókörülmények: $2,0 \cdot 10^{-8}$ mol $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{BuHSS})]$; $5,0 \cdot 10^{-4}$ mol jódbenzol;
 $7,5 \cdot 10^{-4}$ mol fenilboronsav; $5,0 \cdot 10^{-4}$ mol Cs_2CO_3 ; $[\text{SDS}]/[\text{katalizátor}] = 50/1$;
 $V_{\text{víz}} = 3$ ml; $T = 80$ °C.

Szerettem volna megtudni, hogy a katalizátor mennyisége hogyan befolyásolja a reakció előrehaladtát. Ez nagyobb mennyiségű anyagok előállítása esetén lehet fontos szempont, hiszen dönteni kell a reakcióhoz szükséges katalizátor értéke és a rendelkezésünkre álló idő között. A katalizátor mennyiségének csökkentésével a reakció konverziója is egyre kisebb lett (**41. ábra**). A legnagyobb TOF értéket $25000/1 = [\text{szubsztrátum}]/[\text{katalizátor}]$ arányánál sikerült elérnem, mely ebben a rendszerben 28000 h^{-1} -nek adódott.



41. ábra: A katalizátor mennyiségének hatása a reakcióra

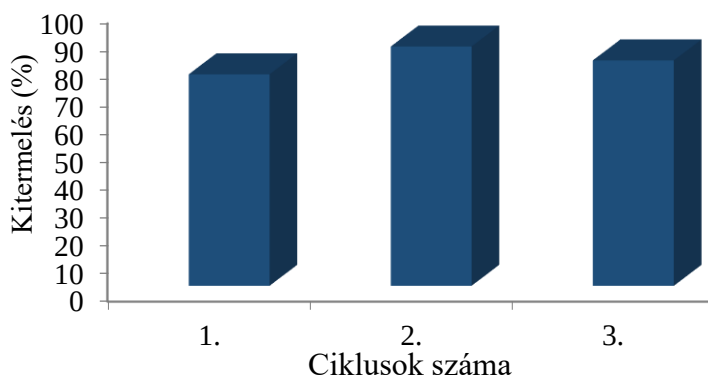
Reakciókörülmények: $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{BuHSS})]$ katalizátor; $5,0 \cdot 10^{-4}$ mol jódbenzol;
 $7,5 \cdot 10^{-4}$ mol fenilboronsav; $5,0 \cdot 10^{-4}$ mol Cs_2CO_3 ; $[\text{SDS}]/[\text{katalizátor}] = 50/1$;
 $V_{\text{víz}} = 3 \text{ ml}$; $t = 30 \text{ perc}$; $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$.

Megszokott eljárás a kapcsolási reakcióknál, hogy az egyik reakciópartnert feleslegben alkalmazzák, mivel így nagy valószínűséggel növelhető az értékesebb reakciótermék konverziója. A Suzuki-Miyaura kapcsolási reakcióknál jellemzően a boronsav származékot alkalmazzák nagyobb mennyiségben. Az általam vizsgált reakciók során a fenilboronsav feleslegben történő alkalmazásával a konverzió értéke is növekedett (**5. táblázat**). Három különböző arány mellett néztem meg a fenilboronsav mennyiségének hatását a reakciókra.

5. táblázat: Fenilboronsav és jódbenzol arányának hatása
a Suzuki-Miyaura kapcsolási reakcióra

Fenilboronsav mennyisége (mmol)	Konverzió (%)	TOF (h ⁻¹)
0,500	51	25500
0,625	65	32500
0,750	80	40000
<i>Reakciókörülmények:</i> 2,0·10 ⁻⁸ mol Na ₂ [Pd(dPhHSS)]; 2,5·10 ⁻⁴ -7,5·10 ⁻⁴ mol fenilboronsav; 5,0·10 ⁻⁴ mol jódbenzol; 5,0·10 ⁻⁴ mol Cs ₂ CO ₃ ; V _{víz} = 3 ml; t = 30 perc; T = 80 °C.		

A vízoldható katalizátorok előnyét kihasználva, több egymást követő reakcióban alkalmaztam ugyanazt a katalizátor oldatot. A katalizátor újrafelhasználhatóságának vizsgálatokor a komplexet tartalmazó vizes fázist használtam fel a következő reakciókban is. A reakciók során keletkező bifenilt egyszerű szűréssel eltávolítottam a rendszerből, és a katalizátort tartalmazó vizes fázishoz újra hozzáadtam a reagenseket. Azt tapasztaltam, hogy így a Na₂[Pd(BuHSS)] katalizátor akár három egymást követő ciklusban is felhasználható (**42. ábra**) a kitermelés lényeges csökkenése nélkül.



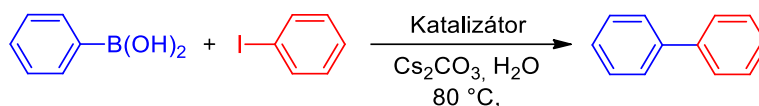
42. ábra: A Na₂[Pd(BuHSS)] katalizátor újrafelhasználhatóságának vizsgálata

Reakciókörülmények: 5,0·10⁻⁷ mol Na₂[Pd(BuHSS)]; 7,5·10⁻⁴ mol fenilboronsav;
5,0·10⁻⁴ mol 4-bróm-acetofenon; 5,0·10⁻⁴ mol Cs₂CO₃; t = 1 óra minden ciklusban;
V_{víz} = 3 ml; T = 80 °C.

Jelen dolgozat egyik célja volt a különböző diamin hidat tartalmazó Pd(II)-szulfonált szalán komplexek és a katalitikus tulajdonságaik összehasonlítása a Suzuki-Miyaura kapcsolásban. Ezért megvizsgáltam az általam előállított valamennyi Pd(II)-szulfonált szalán típusú katalizátor aktivitását (**6. táblázat**). Elmondható, hogy lényeges különbségeket figyelhettünk meg az egyes Pd(II)-szulfonált szalán komplexek katalitikus aktivitásában.

Több kereskedelmi forgalomban kapható palládium vegyületet ((NH₄)₂[PdCl₄], [PdCl₂(mtpms)₂], Pd(OAc)₂) is kipróbáltam viszonyítási alapnak, azonban az alkalmazott reakciókörülményeink között minden esetben fémkiválást tapasztaltam. Tehát közvetlenül alkalmazva ezek a palládium vegyületek nem alkalmasak a reakciók végrehajtására.

6. táblázat: A Pd(II)-szulfonált szalán komplexek katalitikus aktivitásának összehasonlítása Suzuki-Miyaura keresztkapcsolási modellreakciójában



Katalizátor	Konverzió (%)	TOF (h ⁻¹)
Na ₂ [Pd(HSS)]	13	3250
Na ₂ [Pd(PrHSS)]	37	9250
Na ₂ [Pd(BuHSS)]	72	18000
Na ₂ [Pd(CyHSS)]	58	14500
Na ₂ [Pd(<i>cisz</i> -CyHSS)]	60	15000
Na ₂ [Pd(<i>transz</i> -CyHSS)]	60	15000
Na ₂ [Pd(<i>m</i> -PhHSS)]	81	20250
Na ₂ [Pd(<i>d</i> PhHSS)]	92	23000
[PdCl ₂ (mtpms) ₂]	10	2500
Pd(OAc) ₂	3	750
(NH ₄) ₂ [PdCl ₄]	8	2000

Reakciókörülmények: 2,0·10⁻⁸ mol katalizátor;

5,0·10⁻⁴ mol jódbenzol; 7,5·10⁻⁴ mol fenilboronsav;

5,0·10⁻⁴ mol Cs₂CO₃; V_{víz} = 3 ml; t = 60 perc; T = 80 °C.

A Pd(II)-szulfonált szalán komplexek által katalizált Suzuki-Miyaura keresztkapcsolások pontos reakciómechanizmusa vizes közegben jelenleg nem ismert. Mindazonáltal a Suzuki-Miyaura kapcsolások általánosan elfogadott mechanizmusa alapján ésszerűnek tűnik, hogy a reakció az aril-halogenid oxidatív addíciójával kezdődik.

Azonos reakciókörülmények között a $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{HSS})]$ volt a legkevésbé hatékony (13%-os konverzió), és a $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{dPhHSS})]$ volt a legaktívabb (92%-os konverzió) katalizátor.

Jelen esetben a katalitikus aktivitás a szalicilidénrészeket összekötő diamin híd hosszának növekedésével nőtt a $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{HSS})]$ (13%) < $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{PrHSS})]$ (35%) < $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{transz-CyHSS})]$ (72%) < $\text{Na}_2[\text{Pd}(m\text{-PhHSS})]$ (81%) sorrendben (6. táblázat). Az 1,2-diaminociklohexánból származó CyHSS ligandumokkal képzett Pd(II)-komplexek közel azonos aktivitást (58%, 60% és 60%) mutattak a jódbenzol és fenilboronsav Suzuki-Miyaura kapcsolásában, ami lényegesen nagyobb, mint a HSS ligandumot tartalmazó $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{HSS})]$ katalizátor által elért konverzió (13%). Viszont azt is egyértelműen szemlélteti, hogy a CyHSS ligandumok sztereokémiája nincs hatással a katalitikus teljesítményre.

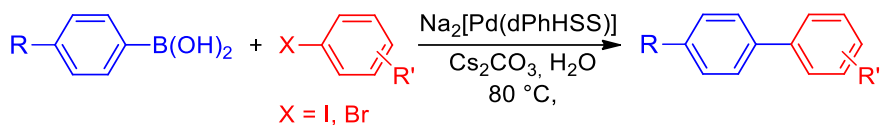
Az $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{dPhHSS})]$ kiemelkedő katalitikus aktivitása valószínűleg a ligandumon lévő két fenil gyűrű helyigényéből származik. Mindezek a megfigyelések összhangban vannak azzal a feltételezésünkkel, hogy a szulfonált szalán ligandumok szalicilidénrészeit összekötő diamin híd módosítása segítheti az egyik fenolát-oxigén dekoordinációját, és ilyen módon egy üres koordinációs hely létrehozásához vezethet a palládiumon, amely ezáltal magasabb katalitikus aktivitásokban nyilvánul meg.

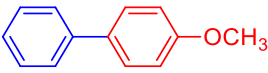
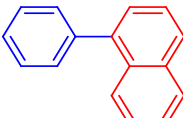
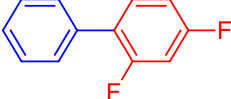
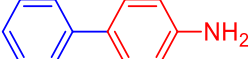
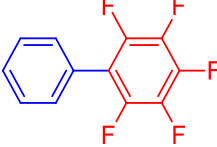
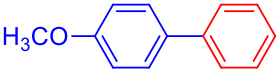
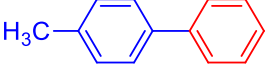
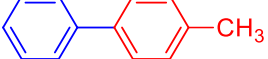
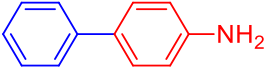
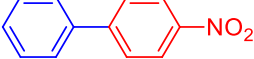
Mivel fontos kérdés, hogy egy fejlesztett módszer mennyire széles körben használható, az optimalizálást követően vizsgálatokat végeztem fenilboronsavval és különböző aril-halogenidekkel. Vizsgáltam az

alkalmazhatóságot mind elektronban dús, mind elektronhiányos aromás gyűrűvel rendelkező aril-jodidokkal, -bromidokkal és -kloridokkal.

7. táblázat: Különböző boronsavak Suzuki-Miyaura kapcsolási reakciói

$\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{dPhHSS})]$ katalizátorral



	Termék	[Szubsztrátum] /[Katalizátor] arány	Reakció idő (perc)	Konverzió (%)	TOF (h ⁻¹)
1 ^a		25000	30	80	40000
2 ^a		25000	30	58	29000
3 ^a		25000	30	13	6500
4 ^a		25000	30	35	17500
5 ^a		5000	120	86	2150
6 ^a		3000	60	38	1140
7 ^b		3000	120	70	1050
8 ^b		3000	120	62	930
9 ^a		3000	60	27	810
10 ^b		1000	60	77	770
11 ^a		1000	30	100	2000

12 ^b		1000	30	82	1640
13 ^b		1000	60	71	500
14 ^b		1000	15	100	4000
15 ^b		1000	60	95	950
16 ^b		1000	60	50	500
17 ^b		1000	15	100 ^d	-
18 ^b		500	60	10	50
19 ^a		500	60	9	45
20 ^c		1000	360	82	820

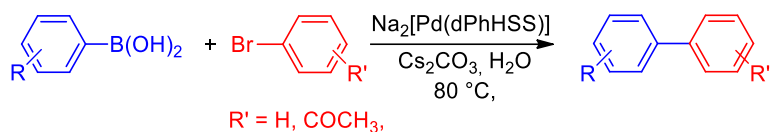
Reakciókörülmények: $1,0 \cdot 10^{-6}$ - $2,0 \cdot 10^{-8}$ mol $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{dPhHSS})]$; $7,5 \cdot 10^{-4}$ mol boronsav;
 $5,0 \cdot 10^{-4}$ mol aril-halogenid ^ajódszármazék; ^bbrómszármazék; ^cklórszármazék;
 $5,0 \cdot 10^{-4}$ mol Cs_2CO_3 ; $V_{\text{vz}} = 3$ ml; $T = 80$ °C.
^d A konverzió meghatározása ¹H-NMR spektroszkópiával történt.

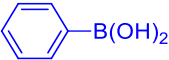
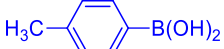
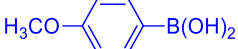
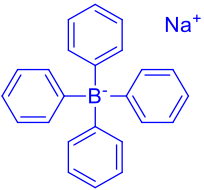
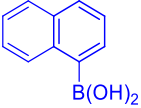
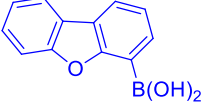
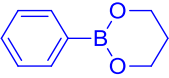
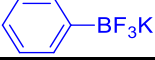
A nehezebben reakcióba vihető aril-halogenidek (bróm- és klórszármazékok) kapcsolási reakciója is lejátszódott az alkalmazott körülmények között, és jó konverzió értékekkel tudtam izolálni a kapcsolt biarilszármazékokat.

A jódszármazékokkal történő kapcsolások során a $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{dPhHSS})]$ katalizátorral kimagasló (jódbenzol esetében a $\text{TOF} = 40000 \text{ h}^{-1}$) óránkénti katalitikus ciklusszámot sikerült elérnem.

A Pd(II)-szulfonált szalán komplexek széles körű felhasználhatóságának vizsgálatához számos boronsav származék, brómbenzol és 4-bróm-acetofenon kapcsolására végeztem kísérleteket (**8. táblázat**).

8. táblázat: Boronsav származékok Suzuki-Miyaura kapcsolási reakciói
brómbenzollal és 4-bróm-acetofenonnal



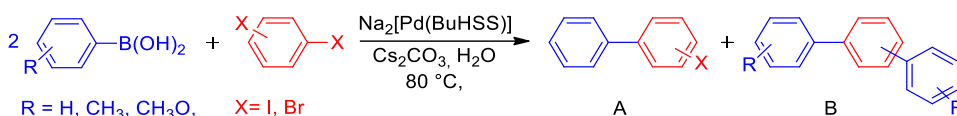
Boronsav származék	Konverzió (%) $\text{R}' = \text{H}$	Konverzió (%) $\text{R}' = \text{COCH}_3$
	68	66
	86	73
	70	71
	100	100
	20	27
	43	63
	92	81
	74	96
	78	42
	56	62

Reakciókörülmények: $1,7 \cdot 10^{-7}$ mol $\text{Na}_2[\text{Pd(dPhHSS)}]$; $5,0 \cdot 10^{-4}$ mol brómbenzol
vagy 4-bróm-acetofenon; $7,5 \cdot 10^{-4}$ mol boronsav; $5,0 \cdot 10^{-4}$ mol Cs_2CO_3 ;
 $V_{\text{víz}} = 3$ ml; $t = 1$ óra; $T = 80^\circ\text{C}$.

Az elektronküldő szubsztituentet tartalmazó boronsavak esetében nagyobb konverzió értékeket tapasztaltam, mint a fenilboronsav esetében. Nem meglepő módon, a többszörösen szubsztituált származékok kapcsolásánál többféle

termék keletkezett (**9. táblázat**). A bifenil származékok mellett a három gyűrűs terfenil vegyületek is megjelentek.

9. táblázat: Boronsav származékok és különböző aromás halogénszármazék Suzuki-Miyaura kapcsolási reakciója $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{BuHSS})]$ katalizátorral
(boronsav/aril-dihalogenid = 1,5/1)



Aril-dihalogenid	Hozam (%)		Hozam (%)		Hozam (%)	
	R = H		R = CH ₃		R = CH ₃ O	
	A	B	A	B	A	B
4-bróm-1-jódbenzol	13	34	16	62	11	58
1,2-dibrómbenzol	3	4	39	47	43	28
1,3-dibrómbenzol	9	25	27	68	76	8
1,4-dibrómbenzol	5	7	12	16	48	40

Reakciókörülmények: $5,0 \cdot 10^{-7}$ mol $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{BuHSS})]$; $5,0 \cdot 10^{-4}$ mol aril-dihalogenid;
 $7,5 \cdot 10^{-4}$ mol fenilboronsav/*p*-tolil-boronsav/4-metoxi-fenilboronsav;
 $5,0 \cdot 10^{-4}$ mol Cs_2CO_3 ; $V_{\text{víz}} = 3$ ml; $t = 1$ óra; $T = 80^\circ\text{C}$.

A kapcsolat optimalizálása során $[\text{fenilboronsav}]/[\text{aril-halogénid}] = 1,5/1$ arányt alkalmaztam. Azért, hogy az aril-dihalogenidek kapcsolásánál is elérjem a teljes átalakulást, megdupláztam a boronsav mennyiségét (**10. táblázat**).

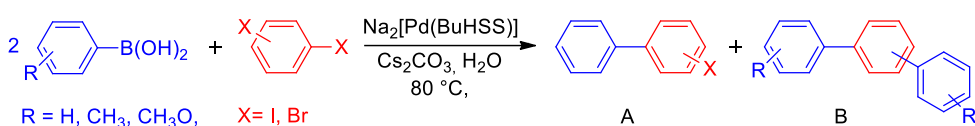
Ahogy az várható volt, a boronsav mennyiségének növelésével $[\text{boronsav}]/[\text{aril-dihalogenid}] = 3/1$ arányánál a konverzióértékek is növekedtek. Azonban az aril-dihalogenidek kapcsolása *p*-tolil-boronsavval a fenilboronsavhoz hasonlóan keverék termékeket eredményezett (**9. és 10. táblázat**). A bifenil származék mellett itt is a terfenil vegyület van jelen nagyobb mennyiségben. A *p*-tolil-boronsav mennyiségének megduplázásával jelentős hozamnövekedést értem el. A reakcióelegyekben a terfenil termék

mennyisége ugyan megnőtt, azonban mindig jelen van biaril termék is. A 4-metoxi-fenilboronsav és az aril-dihalogenidek kapcsolásánál azonban a boronsav mennyiségének növelése nem a várt eredményt mutatta (10. táblázat). Az elért hozam értéke csökkenést mutatott a boronsav felesleg hatására.

10. táblázat: Boronsav származékok és különböző aromás halogénszármazék

Suzuki-Miyaura kapcsolási reakciója $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{BuHSS})]$ katalizátorral

(boronsav/aril-dihalogenid = 3/1)



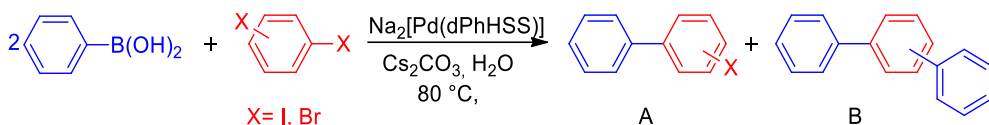
Aril-dihalogenid	Hozam (%)		Hozam (%)		Hozam (%)	
	R = H		R = CH ₃		R = CH ₃ O	
	A	B	A	B	A	B
4-bróm-1-jódbenzol	42	53	17	74	14	64
1,2-dibrómbenzol	17	34	30	64	25	27
1,3-dibrómbenzol	24	68	27	68	20	37
1,4-dibrómbenzol	15	50	15	70	30	22

Reakciókörülmények: $5,0 \cdot 10^{-7}$ mol $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{BuHSS})]$; $5,0 \cdot 10^{-4}$ mol aril-dihalogenid; $1,5 \cdot 10^{-3}$ mol fenilboronsav/p-tolilboronsav/4-metoxi-fenilboronsav; $5,0 \cdot 10^{-4}$ mol Cs_2CO_3 ; $V_{\text{víz}} = 3$ ml; $t = 1$ óra; $T = 80^\circ\text{C}$.

Valószínűleg befolyásolhatja a komplexek szerkezete az egyes katalitikus reakciók szelektivitását is. Ezért is volt fontos szempont a katalizátorok tervezésénél a szalicilidénrészeket összekötő diamin híd változatos felépítése. Mivel a $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{BuHSS})]$ katalizátor nem mutatott szelektivitást a terfenilek előállítására, megvizsgáltam, hogy egy másik komplexünk alkalmasabb-e. A $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{dPhHSS})]$ komplex aktívan katalizálta a fenilboronsav és különböző aril-dihalogenidek Suzuki-Miyaura keresztkapcsolását, az eredményeket a 11. táblázat mutatja.

Érdekes, hogy ezzel a katalizátorral, a főtermékek (legtöbb esetben kizárólagosan) a megfelelő terfenilszármazékok voltak. Csak a két különböző halogén szubsztituenssel rendelkező aril-dihalogenid esetében volt 5% konverzió a megfelelő halogénezett bifenil előállítására. Ilyen nagy szelektivitás más komplexszel eddig nem volt megfigyelhető.

11. táblázat: Fenilboronsav és különböző aromás halogénszármazék

Suzuki-Miyaura kapcsolási reakciója $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{dPhHSS})]$ katalizátorral

Arl-dihalogenid	Hozam (%)	
	A	B
4-bróm-1-jódbenzol	5	54
1,2-dibrómbenzol	0	12
1,3-dibrómbenzol	0	53
1,4-dibrómbenzol	0	18

Reakciókörülmények: $1,7 \cdot 10^{-7}$ mol $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{dPhHSS})]$;
 $5,0 \cdot 10^{-4}$ mol aril-dihalogenid; $1,5 \cdot 10^{-3}$ mol fenilboronsav;
 $5,0 \cdot 10^{-4}$ mol Cs_2CO_3 ; $V_{\text{viz}} = 3$ ml; $t = 1$ h; $T = 80$ °C.

Összehasonlítottam a mechanokémiai és az oldatfázisú módszerrel előállított $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{dPhHSS})]$ komplexek katalitikus aktivitását. Az oldószermentes körülmények között előállított Pd(II)-komplexet és az oldat fázisból kinyert szilárd komplexet azonos reakciókörülményeket alkalmazva vizsgáltam a Suzuki-Miyaura kapcsolási reakciókban.

Eredményeimet összehasonlítva (**12. táblázat**) két különböző módszerrel előállított komplex hatékonysága között nincs számottevő különbség, így kijelenthető, hogy mindkét előállítási módszer megfelelő lehet a katalizátorok előállításához.

12. táblázat: Mechanokémiai és oldatfázisú módszerrel előállított Pd(II)-komplexek katalitikus összehasonlítása

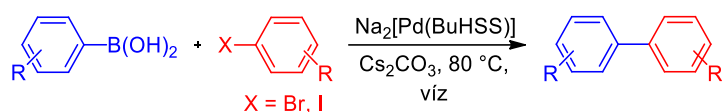
	Termék	Reakció idő (perc)	Konverzió Mechanokémiai (%)	Konverzió Oldatfázisú (%)
1 ^a		60	64	71
2 ^b		30	93	95

Reakciókörülmények: $5,0 \cdot 10^{-7}$ mol $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{dPhHSS})]$, $5,0 \cdot 10^{-4}$ mol ^abrómbenzol; ^b5-bróm-szalicilaldehid; $7,5 \cdot 10^{-4}$ mol fenilboronsav; $5,0 \cdot 10^{-4}$ mol Cs_2CO_3 ; $V_{\text{víz}} = 3$ ml; $t = 1$ óra; $T = 80$ °C.

További kísérleteim során olyan módszer kifejlesztésére törekedtem, mellyel szerves oldószer alkalmazása nélkül nyertem ki a reakciótermékeket. A megfelelő boronsav-származék feleslegben való alkalmazásával, azonos [szubsztrátum]/[katalizátor] arányt alkalmazva, 80 °C hőmérsékleten, cézium-karbonát bázis jelenlétében **20** biarilszármazékot állítottam elő szerves oldószer alkalmazása nélkül (**13. táblázat**) [119].

Az optimalizálást követően megismételtem azokat a reakciókat, amelyeknél teljes átalakulást értem el. Izoláltam a különböző biarilokat, hiszen a cél egy gyakorlatban alkalmazható módszer fejlesztése volt. A reakcióelegyek alapos hűtést követően egyszerűen feldolgozhatóvá váltak: a megszilárdult, analitikai tisztaságú termékeket szűréssel nyertem ki, és hideg vízzel majd ezt követően híg sósavas mosással tisztítottam. A kapott kitermelések 91-59% között változtak. Egyes minták palládiumtartalma ICP-OES méréssel meghatározva 1-21 ppm között mozgott. Ebből az következik, hogy a felhasznált katalizátor palládiumtartalma 90-95%-ban a szűrletben maradt.

13. táblázat: Környezetbarát szintézismódszer alkalmazása Suzuki-Miyaura kapcsolási reakcióban



	Termék	Izolált kitermelés (%)	ICP-OES Pd (ppm)
1 ^a		82 (72 ^h)	8
2 ^a		84	3
3 ^a		77	1
4 ^a		89	14
5 ^b		64 (74 ^h)	<1
6 ^b		70	1
7 ^b		82	<1
8 ^b		91	4
9 ^c		59	1
10 ^c		73	9
11 ^c		90	2
12 ^d		79 (82 ^e , 89 ^h)	4
13 ^d		71 (72 ^e)	3
14 ^d		70	2
15 ^d		91 (89 ^e)	21
16 ^f		91	4

17 ^g		80	1
18 ^g		91	3
19 ^h		78	-
20 ⁱ		90	-

Reakciókörülmények: $5,0 \cdot 10^{-7}$ mol $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{BuHSS})]$; $5,0 \cdot 10^{-4}$ mol aril-halogenid; $7,5 \cdot 10^{-4}$ mol boronsav (fenilboronsav, *p*-tolil-boronsav, 4-metoxi-fenilboronsav, és 4-karboxi-fenilboronsav); $5,0 \cdot 10^{-4}$ mol Cs_2CO_3 ; $V_{\text{víz}} = 3$ ml; $t = 2$ óra; $T = 80$ °C; ^abrómbenzol; ^b4-bróm-acetofenon; ^c4-brómanizol; ^d4-nitro-1-jódbenzol; ^e4-nitro-1-brómbenzol; ^f4-bróm-benzoészav; ^g5-bróm-szalicilaldehid; ^h2-jód-piridin; ⁱ2-bróm-1,3-tiazol; ^ALéptéknövelés: $V = 15$ ml víz; $t = 2$ óra; $T = 80$ °C

A szintetikus kémiában egy eljárás megítélésben fontos, hogy alkalmas-e nagy mennyiségű anyagok előállítására, ezért a fenti reakciókat elvégeztem kétszeres, ötszörös, és tízszeres mennyiségben. A megfelelő bifenil terméket mérsékelt vagy kiváló hozammal nyertem ki vizes oldatból. Elmondható, hogy a kapcsolás stabil kitermeléseket biztosít minden aránynál, így a kívánt biaril nagyobb mennyiségben is előállíthatóvá vált.

A munkám során kidolgozott módszer lehetővé teszi a biarilok gyors és egyszerű szintézisét kevesebb oldószer felhasználással, így ez egy “fenntarthatóbb” eljárás. A katalizátorok a szubsztituensek széles skáláját tolerálják, nem érzékenyek a levegővel és vízzel szemben, a reakciók nagy hozamúak, nincsenek kellemetlen melléktermékek, és – ami a legfontosabb – a termékizolálás rendkívül egyszerű.

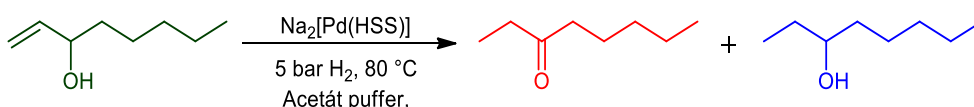
Összefoglalásul elmondható, hogy a Pd(II)-szulfonált szalán komplexek kiválóan alkalmasak új C-C kötések kialakítására.

5.2.4 $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{HSS})]$ alkalmazása hidrogénezés és redox izomerizáció katalízisére

Katalízis szempontjából a reakcióelegy pH-jának változásai erőteljesen befolyásolhatják a kialakuló fémkomplexeket (mind összetételüket, mind koncentrációjukat), és ez tükröződhet a katalitikus reakciók eredményeiben, mivel befolyásolhatja a termék(ek) hozamát és a szelektivitást is.

Ezért megvizsgáltam a $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{HSS})]$ komplex pH-függő katalitikus aktivitását az okt-1-én-3-ol hidrogénezésében és redox izomerizációjában.

Az allil-alkoholok hidrogénezése kétféleképpen játszódhat le: egy lépésben képződhet a telített alkohol, vagy a szubsztrátum redox izomerizációja során keton alakulhat ki, mely hidrogénezési reakcióban telített alkohollá redukálódik (**43. ábra**). Az irodalomban megtalálható átmenetifém katalizátorok jelentős része a redox izomerizációs lépést katalizálja.



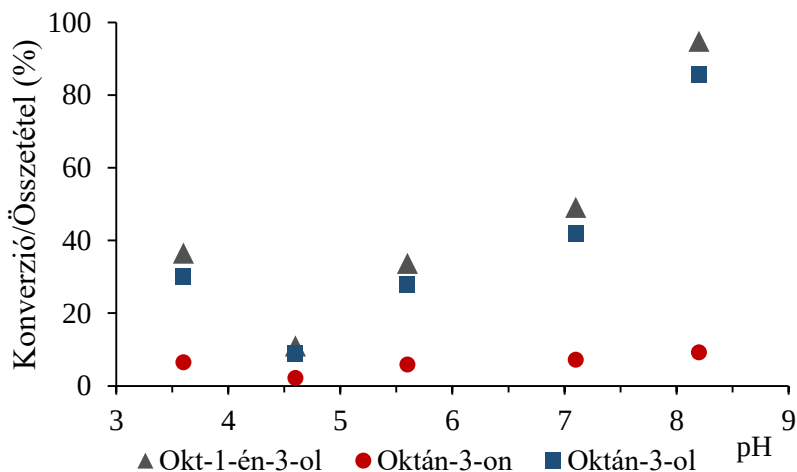
43. ábra: Okt-1-én-3-ol hidrogénezésének reakcióegyenlete

A $\text{Pd}(\text{II}):\text{HSS} = 1:1$ rendszerben képződött komplexek moláris eloszlását a pH függvényében a **32. ábra** szemlélteti. Elmondható, hogy 25,0 °C-on a domináns részecske 3,6-os és a 4,6-os pH-értéken is a $[\text{PdHLCI}]^{2-}$ amelyet a 8,2-es pH-értékig történő növelésekor fokozatosan felvált a $[\text{PdL}]^{2-}$ komplex. Az okt-1-én-3-ol konverziójának pH-függésével összevetve ez arra engedett következtetni, hogy ebben a rendszerben a katalitikusan legaktívabb részecske a $[\text{PdL}]^{2-}$, és hogy az okt-1-én-3-ol hidrogénezése 4,2-es pH-értéknél is a $[\text{PdL}]^{2-}$ -nek köszönhető, amely 4,2-es pH-értéknél kb. 10%-ban van jelen. Ezen túlmenően pH = 3,6-nál valószínűleg a $\text{Pd}(\text{II})$ -klorokomplexek katalitikus aktivitásával is számolni kell.

A katalitikus reakciókat a $\text{Pd(II):HSS} = 1:1$ rendszerben képződött komplexek pH-függő eloszlása alapján (32. ábra) meghatározott pH-értékeken végeztem, a kapott eredményeket a 44. ábra szemlélteti.

Megállapítható, hogy a pH 3,6-ról 4,6-ra történő emelése az okt-1-én-3-ol átalakulásának 36,5%-ról 11,0%-ra történő jelentős csökkenését eredményezte, azonban a pH további emelése az átalakulás folyamatos növekedéséhez vezetett, amely 8,2-es pH-értéknél már elérte a 94,7%-ot, mindez párhuzamos a $[\text{PdL}]^{2-}$ -koncentráció növekedésével.

A $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{HSS})]$ kiváló aktivitást mutatott, és a reakció nagyon szelektív volt az oktán-3-ol képződésére nézve (44. ábra).



44. ábra: Az okt-1-én-3-ol (▲) átalakulása és az oktán-3-ol (■) és az oktán-3-on (●) hozama az okt-1-én-3-ol $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{HSS})]$ által katalizált hidrogénezése és redox izomerizációja során a pH függvényében

Reakciókörülmények: $2,5 \cdot 10^{-7}$ mol $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{HSS})]$; $2,5 \cdot 10^{-4}$ mol okt-1-én-3-ol;

$V = 3$ ml acetát puffer; $I = 0,2$ M KCl; $p(\text{H}_2) = 1$ bar; $t = 30$ perc; $T = 40$ °C.

Azonban hangsúlyozni kell, hogy az egyensúlyi vizsgálatok és a katalitikus mérések körülményei nem voltak teljesen azonosak. Bár a katalitikus reakciókhoz 0,2 M KCl-t használtunk az acetát-puffer mellett, de

15 °C volt a hőmérsékleti különbség az egyensúlyi és a katalitikus kísérletek között. Mégis ez a fajta megközelítés segíthet a vizes oldatokban zajló homogén katalízis során a katalitikusan aktív komplexfélések tényleges azonosításában.

Különböző allil-alkoholok hidrogénezését végezték el Cadierno és munkatársai [120]. Kereskedelmi forgalomban kapható fémtartalmú vegyületek katalitikus aktivitását vizsgálták. Eredményeik alapján a Pd(II)-prekurzorok bírnak a legkisebb aktivitással, míg a Ru(II)-katalizátorok aktivitása a legkiemelkedőbb. Vizes közegű reakciókhoz HCOONa-t használtak hidrogénforrásként, és az okt-1-én-3-ol hidrogénezését elvégezve 100 °C-on a legaktívabb Ru(II)-komplex használatával is csak 67 %-ban sikerült a kiindulási anyagot hidrogénezett terméké alakítani 24 óra alatt, mely 0,6 h⁻¹ TOF értéknek felel meg. Ez messze elmarad az általunk előállított Pd(II)-szulfonált szalán komplex aktivitásától (TOF = 1894 h⁻¹, 40 °C-on) [116].

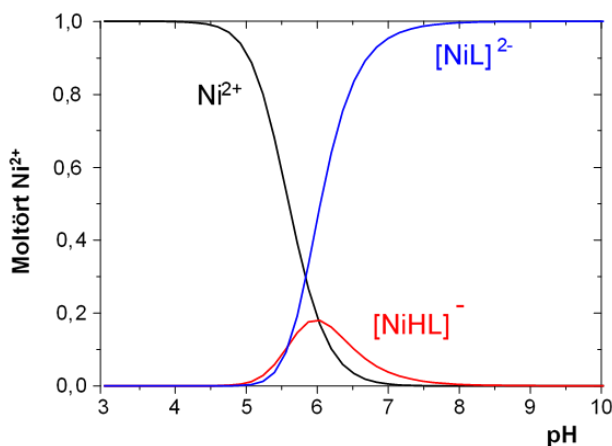
A Pd(II)- és Ni(II)-szulfoszalán komplexek hidrogénező/redox izomerizáló hatásának összehasonlítását a következő fejezetben mutatom be.

5.3 Ni(II)-szulfoszalán komplexek

5.3.1 Szulfonált szalán ligandumok Ni(II)-komplexeinek képződése és egyensúlyi jellemzői vizes oldatban

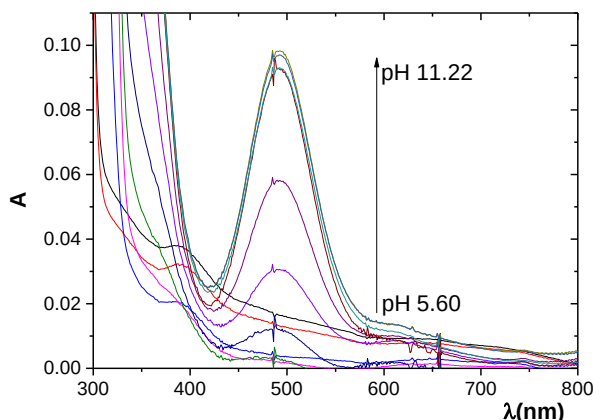
A Ni(II) HSS, PrHSS és BuHSS komplexének pH-potenciometriás titrálási adatait a **3. táblázatban** mutatom be a Pd(II) azonos ligandumokkal képzett komplexeinek adataival együtt (lásd: **5.2.1 fejezet**).

Általában a Pd(II) sokkal stabilabb komplexeket képez, mint a Ni(II), amit a **3. táblázat** stabilitási állandói is mutatnak. Minden esetben a komplexképződés folyamata egy [NiHL] komplex kialakulásával kezdődik, ami jelentős átfedésben van a [NiL] képződésével. A Ni(II):HSS = 1:1 rendszerben képződött komplexek eloszlását a pH függvényében az **45. ábra** mutatja.



45. ábra: A Ni(II):HSS = 1:1 rendszerben képződött komplexek eloszlása a pH függvényében ($c_L = 2,0$ mM)

Az (O,N,N,O) donorkészlet koordinációja síknégyzetes komplexek képződését eredményezi, amit az UV-Vis spektroszkópiás mérés is igazol (**46. ábra**). A Ni(II) és a HSS ligandum közötti koordinációt az abszorbancia jelentős változása kíséri 495 nm-en, ez a $d-d$ sáv jellemző a síknégyzetes Ni(II)-komplexekre.



46. ábra: UV-Vis spektrumok a Ni(II):HSS rendszerben 1:1 fém-ligandum arány mellett a pH változtatásával ($c_L = 2,0$ mM)

Erősen lúgos oldatokban nincs jel a vegyes hidroxid komplexek képződésére, és a titrálási görbék sem mutattak extra bázisfogyasztási folyamatot, így ezek a ligandumok kiváló kelátképzők a Ni(II) számára és képesek megakadályozni a fémion hidrolízisét.

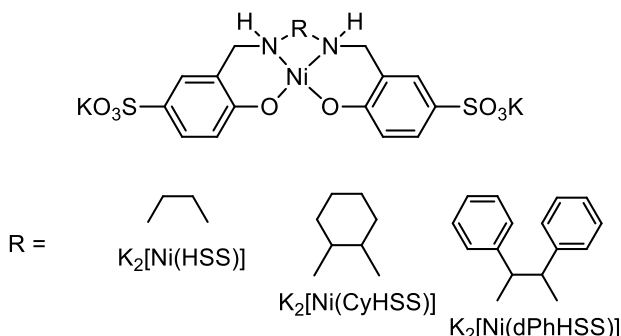
A Ni(HSS), Ni(Pr(HSS)) és Ni(BuHSS) szulfoszalán komplexek stabilitási állandóinak összehasonlítása megerősíti, hogy a (6,5,6) tagú kelátrendszer kedvezőbb a Ni(II) számára, mint a (6,6,6) - vagy (6,7,6) tagú kelátrendszerek.

5.3.2 Szulfonált szalán ligandumok Ni(II)-komplexeinek előállítása és jellemzése

Az új Ni(II)-komplexek előállításához módosítottam a Correia és munkatársai által kidolgozott irodalmi receptet [18].

Az általam kidolgozott általános előállítási módszer így alkalmassá vált valamennyi ligandum esetében (**47. ábra**). A megfelelő szulfonált szalán ligandumot (0,24 mmol) és 2 ekvivalens kálium-hidroxid oldatot 10 ml metanolban oldottam, majd metanol/víz = 1/1 arányú elegyében (10 ml) oldottam az ekvivalens mennyiségű Ni(CH₃COO)₂-ot (0,24 mmol, 43 mg), és

lassan hozzámépegettem a szulfonált szalán ligandum metanolos oldatához. Végül 120 °C-on szárazra pároltam az oldatukat. A kivált narancssárga színű szilárd anyagokat levegőn szárítottam.

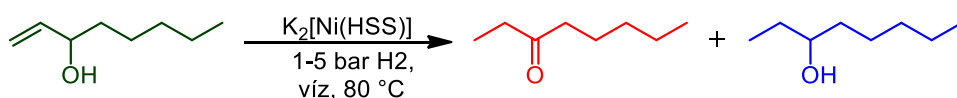


47. ábra: Új vízdoldható Ni(II)-szulfonált szalán komplexek

5.3.3 $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{HSS})]$ katalizátor alkalmazása okt-1-én-3-ol hidrogénezésére

A $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{HSS})]$ komplexet vizes közegű hidrogénezési reakciókban alkalmaztam katalizátorként. Szubsztrátumoknak a gázkromatográfiásan jól meghatározható okt-1-én-3-ol és esztragolt (4-allil-anizol) választottam.

A hidrogénezés mellett az allil-alkohol esetében lehetőség van redox izomerizáció lejátszódására is.



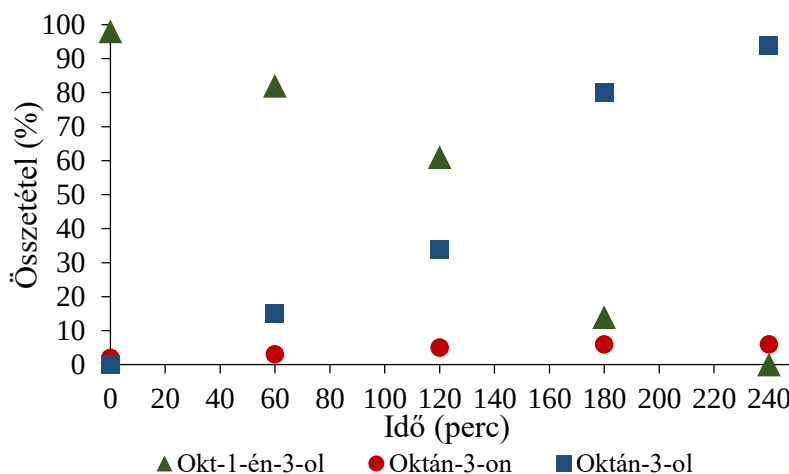
48. ábra: Az okt-1-én-3-ol $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{HSS})]$ komplex által katalizált hidrogénezése és redox izomerizációja

A reakciót a **48. ábra** tünteti fel. Redox izomerizáció révén oktán-3-on képződhet, a telített oktán-3-ol termék pedig mind a kiindulási okt-1-én-3-ol, mind az esetleg képződő keton hidrogénezésével is létrejöhet.

Megvizsgáltam a hidrogénezési reakció lejátszódásának idő, hőmérséklet és hidrogénnyomás függését.

Mivel azonos körülmények között a Ni(II)-komplexek általánosságban kisebb katalitikus aktivitást mutatnak, mint a Pd(II)-komplexek, így először 80 °C-on kis szubsztrátum/katalizátor arány mellett és 5 bar hidrogénnyomás alatt végeztem kísérleteket.

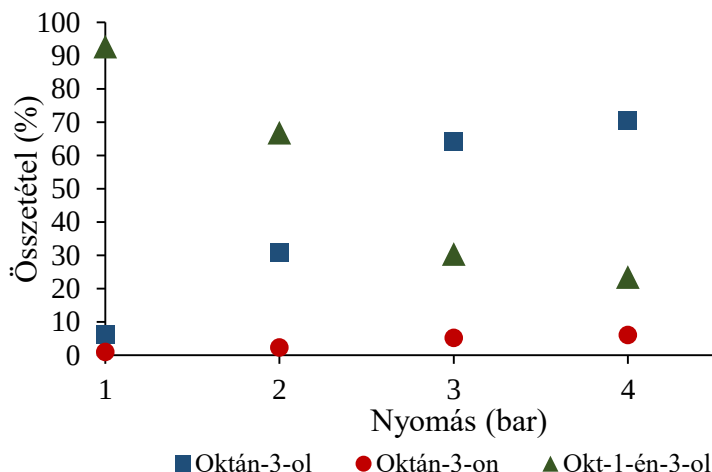
A reakciók fő terméke oktán-3-ol volt, a redox izomerizációból származó oktán-3-on aránya a reakcióelegyekben nem haladta meg a 6%-ot. A termékek aránya a reakcióidő növelésével emelkedett (**49. ábra**).



49. ábra: Az okt-1-én-3-ol $K_2[Ni(HSS)]$ komplex által katalizált hidrogénezésének és redox izomerizációjának időbeli lefolyása

Reakciókörülmények: $1,07 \cdot 10^{-5}$ mol $K_2[Ni(HSS)]$; $2,5 \cdot 10^{-4}$ mol okt-1-én-3-ol;
 $V_{\text{víz}} = 3$ ml; $p_{(H_2)} = 5$ bar; $T = 80$ °C.

Nagyobb fokú átalakulást csak a hosszabb reakcióidőknél sikerült elérnem, aminek valószínű oka a mindössze 5 bar hidrogénnyomás alkalmazása volt. Ezt megerősítette a reakció nyomásfüggésének vizsgálata is (**50. ábra**). Úgy találtam, hogy 5 bar hidrogénnyomásnál legalább 180 perc reakcióidőre volt szükség a közel 90%-os konverzióhoz.

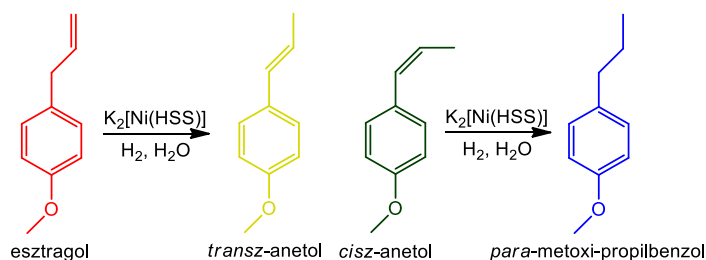


50. ábra: A hidrogénnyomás hatása az okt-1-én-3-ol $K_2[Ni(HSS)]$ komplex által katalizált hidrogénezésére és redox izomerizációjára

Reakciókörülmények: $1,07 \cdot 10^{-5}$ mol $K_2[Ni(HSS)]$; $2,5 \cdot 10^{-4}$ mol okt-1-én-3-ol;
 $V_{\text{víz}} = 3$ ml; $p_{(H_2)} = 1-5$ bar; $T = 80$ °C; $t = 3$ óra.

5.3.4 $K_2[Ni(HSS)]$ katalizátor alkalmazása esztragol hidrogénezésére

A reakciót, a lehetséges termékekkel az **51. ábra** mutatja. A főtermék a hidrogénezett esztragol, vagyis a *para*-metoxi-propilbenzol. Az izomerizált termékeket, a *transz*-, illetve *cisz*-anetolt a reakcióelegyek csak kis mennyiségben tartalmazták.

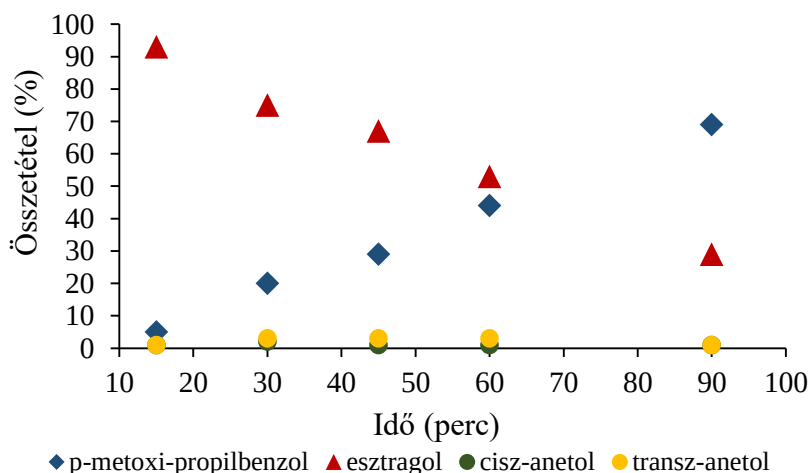


51. ábra: Az esztragol hidrogénezésének termékei

Méréseim szerint 5 bar hidrogénnyomáson és 80 °C-on a kísérletek többsége nagy konverzióval játszódott le. Ezért az időfüggés vizsgálatát 1 bar nyomású H_2 alatt végeztem így jobban látható volt az összetétel alakulása a

reakcióidő növelésével. A vizsgált tartományban az eltelt idővel arányos növekedést mutatott az átalakulás (52. ábra).

Úgy találtam, hogy 30 perces reakcióidővel már jól meghatározható a katalitikus aktivitás mértéke, így ezt használtam a későbbiekben. Jelentős változás az izomerizáció arányában itt sem volt tapasztalható a reakcióidő növelésével, a *cisz*-anetol részaránya 1-2%, a *transz*-anetol 2-5% volt.

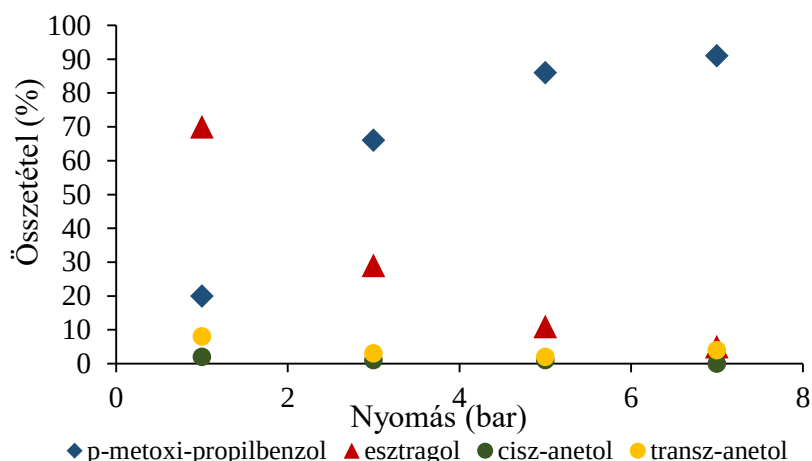


52. ábra: Az estragol $K_2[Ni(HSS)]$ komplex által katalizált hidrogénezése és redox izomerizációja

Reakcióköörülmények: $5,3 \cdot 10^{-6}$ mol $K_2[Ni(HSS)]$; $2,5 \cdot 10^{-4}$ mol estragol; $V_{v\acute{e}z} = 3$ ml; $p_{(H_2)} = 1$ bar; $t = 15-90$ perc; $T = 80$ °C.

A nyomás függvényében a *para*-metoxi-propilbenzol koncentrációjának változása telítési görbét mutat. A reakció már 1 bar nyomás mellett is 20%-os átalakulással megy végbe.

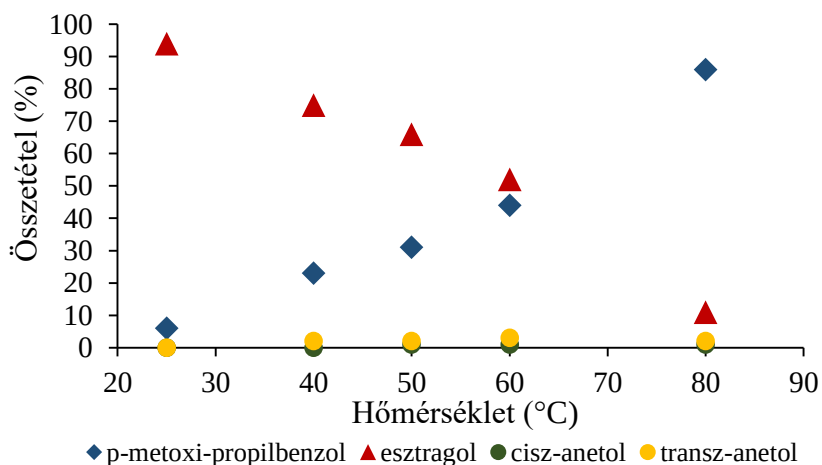
Nagyobb nyomást alkalmazva jelentősen megnőtt az átalakulás mértéke, 5 bar hidrogénnyomás fölött már 90%-os a termékek aránya (53. ábra). A hidrogénnyomás növelésével is csak minimális mértékben változik az izomerizációból származó termékek mennyisége.



53. ábra: A nyomás változásának hatása esztragol $K_2[Ni(HSS)]$ katalizált hidrogénezésének termékeloszlására

Reakciókörülmények: $5,3 \cdot 10^{-6}$ mol $K_2[Ni(HSS)]$; $2,5 \cdot 10^{-4}$ mol esztragol; $V_{\text{víz}} = 3\text{ ml}$; $p_{(H_2)} = 1-7$ bar; $t = 30$ perc; $T = 80$ °C.

A hőmérsékletfüggés vizsgálatához 5 bar hidrogénnyomást és 30 perc reakcióidőt választottam.

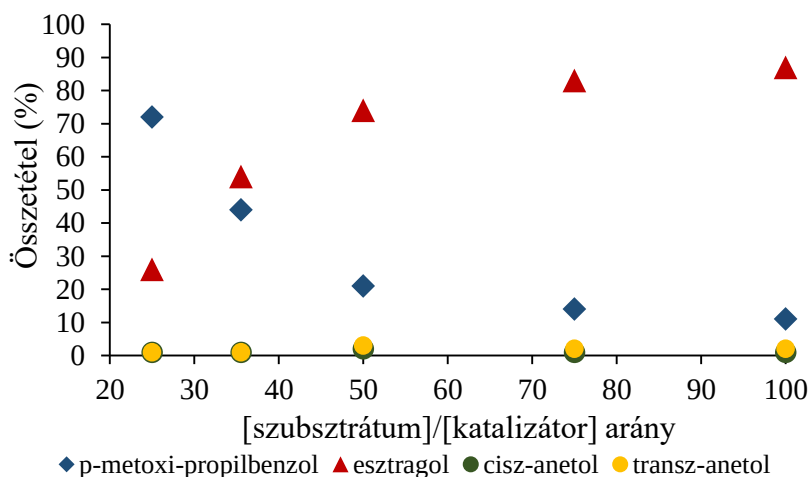


54. ábra: A hőmérséklet változásának hatása esztragol $K_2[Ni(HSS)]$ -katalizált hidrogénezésére

Reakciókörülmények: $5,3 \cdot 10^{-6}$ mol $K_2[Ni(HSS)]$; $2,5 \cdot 10^{-4}$ mol esztragol; $V_{\text{víz}} = 3\text{ ml}$; $p_{(H_2)} = 5$ bar; $t = 30$ perc; $T = 25-80$ °C.

Ilyen reakciókörülmények mellett már szobahőmérsékleten is tapasztalható volt átalakulás. A hőmérséklet további növelésével pedig egyenletesen nőtt a termékek aránya is. Ezen körülmények között, 80 °C-on az esztragol nagy konverzióval hidrogéneződött (54. ábra). Azonban a hőmérséklet változtatására itt sem történt jelentős változás az izomerizációból képződött termékek mennyiségében.

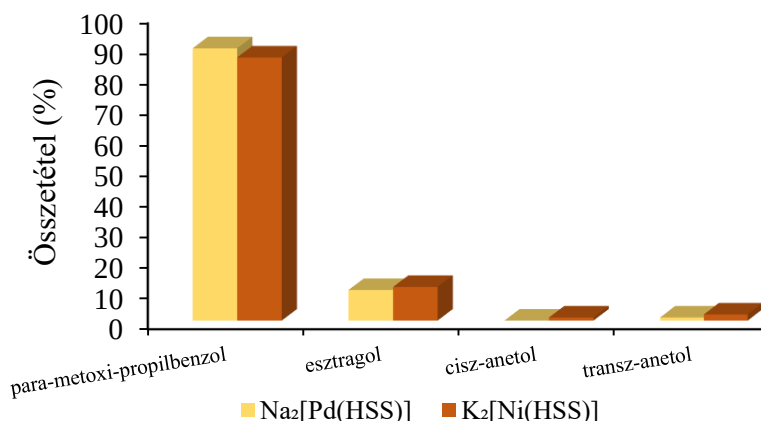
Amint az várható volt, a katalizátor mennyiségének csökkentésével a konverzió értéke is folyamatosan csökkent (55. ábra).



55. ábra: A $K_2[Ni(HSS)]$ katalizátor mennyiségének hatása az esztragol hidrogénezésére

Reakciókörülmények: $2,65 \cdot 10^{-6} - 1,07 \cdot 10^{-5}$ mol $K_2[Ni(HSS)]$; $2,5 \cdot 10^{-4}$ mol esztragol;
 $V_{\text{víz}} = 3$ ml; $p_{(H_2)} = 1$ bar; $t = 30$ perc; $T = 80$ °C.

Összehasonlításképpen azonos kísérleti körülmények között végeztem méréseket ugyanezen szulfoszalán ligandum Pd(II)-komplexével is. Az alkalmazott hőmérséklet, nyomás és a reakcióidő is megegyezett. A $Na_2[Pd(HSS)]$ lényegesen nagyobb katalitikus aktivitását jelzi, hogy nagyságrenddel kisebb mennyiségű Pd(II)-kompleksszel is közel ugyanaz az átalakulási fok volt elérhető. (56. ábra).



56. ábra: A Ni(II)- és a Pd(II)-szulfoszalán komplex katalitikus aktivitásának összehasonlítása

Reakciókörülmények: $5,3 \cdot 10^{-6}$ mol $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{HSS})]$; $2,5 \cdot 10^{-7}$ mol $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{HSS})]$; $2,5 \cdot 10^{-4}$ mol esztrágol; $V_{\text{víz}} = 3$ ml; $p_{(\text{H}_2)} = 5$ bar; $t = 30$ perc; $T = 80$ °C.

Összességében elmondható, hogy a $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{HSS})]$ és a $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{HSS})]$ egyaránt hatékonyan katalizálja az okt-1-én-3-ol és az esztrágol hidrogénezését.

A $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{HSS})]$ kiváló aktivitást mutat, és a reakció nagyon szelektív a hidrogénezett termékek képződésére nézve. A $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{HSS})]$ valamivel kevésbé aktív, de még így is enyhe körülmények között működő, jó hatékonyságú katalizátor okt-1-én-3-ol és az esztrágol hidrogénezésére, és szelektivitása is igen jó.

Legjobb tudásunk szerint a $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{HSS})]$ az első Ni(II)-alapú, hidrolitikusan stabilis, vízben oldódó, szulfonált szalánt tartalmazó hidrogénező katalizátor.

5.4 Cu(II)-szulfoszalán komplexek

5.4.1 Szulfonált szalán ligandumok Cu(II)-komplexeinek képződése és egyensúlyi jellemzői vizes oldatban

A Cu(II) és a szulfonált szalán típusú ligandumok közötti komplexképződési folyamatokat is vizsgáltuk pH-potenciometriás módszerrel [111]. A kialakuló komplexek stabilitási állandóit a **14. táblázat** tartalmazza.

14. táblázat: A Cu(II) és a szulfonált szalán típusú ligandumok között képződött komplexek stabilitási állandói.^a ($I = 0,2 \text{ M KCl}$, $T = 298 \text{ K}$)

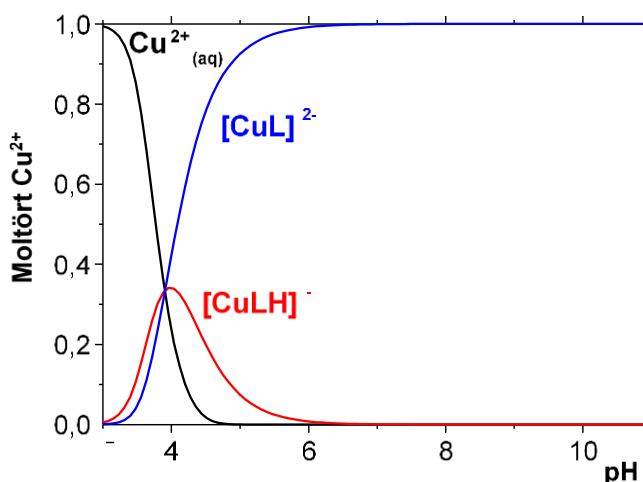
	HSS	PrHSS	BuHSS	<i>cisz</i> - CyHSS	<i>transz</i> - CyHSS	dPhHSS
[CuLH] ⁻	24,25(1)	24,82(1)	22,04(1)	26,25(1)	26,70(1)	
[CuL] ²⁻	20,34(1)	18,98(1)	15,70(1)	21,96(5)	22,65(2)	17,75(6)
pCu	8,43	5,74	3,67	8,76	9,51	6,42
pK_{CuL}^{CuLH}	3,91	5,84	6,34	4,29	4,05	

^a A 3σ standard szórás a zárójelben található.

A kialakuló komplexféleségek moláris eloszlása a Cu(II):HSS = 1:1 rendszerben az **57. ábrán** látható, míg a többi vizsgált rendszer részecske-eloszlása a **Függelékben** található (**F23.-F27. ábra**).

Ezekben a komplexekben a Cu(II) koordinációs szféráját az (O,N,N,O) donorkészlet foglalja el. A fémcentrum (6,5,6) tagú csatolt kelátrendszerrel rendelkezik HSS, *cisz*-CyHSS, *transz*-CyHSS és dPhHSS esetében, míg (6,6,6) és (6,7,6) tagú kelátrendszerek PrHSS és BuHSS esetén alakulnak ki.

Érdemes megemlíteni, hogy az (O,N,O) módosulat kialakulása nem valószínű. Az ilyen koordinációs mód akadályozza a kapcsolt kelátrendszer kialakulását, ami termodinamikai szempontból nem kedvező.

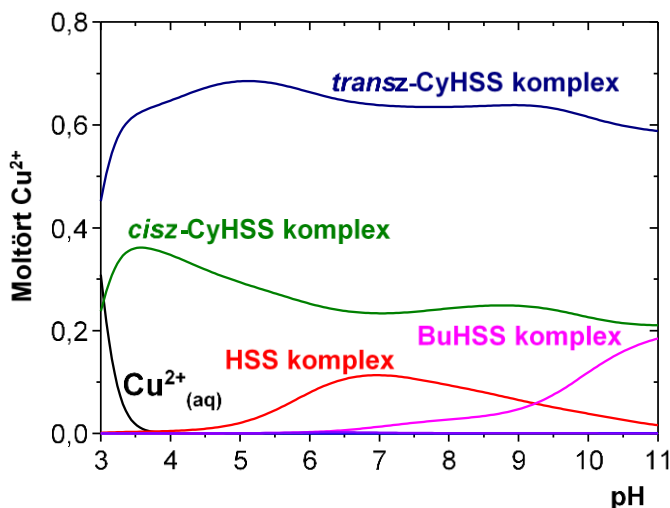


57. ábra: A Cu(II):HSS = 1:1 rendszerben képződött komplexek eloszlása a pH függvényében ($I = 0,2$ M KCl, $T = 298$ K, $c_L = 2,0$ mM)

A $[\text{CuL}]^{2-}$ képződéséhez szükséges deprotonálódási állandók a PrHSS és BuHSS esetében a legnagyobbak. Ez magyarázható azzal, hogy a PrHSS-ben és BuHSS-ben a két szalicilidénrészt összekötő diamin híd egyre növekvő mérete a fenolos hidroxilcsoport deprotonálódását és koordinációját a kevésbé savas pH-tartományba tolja. Emellett a megfelelő Cu(II)-komplexek stabilitási állandói csökkenő tendenciát mutatnak a hídkepző egység növelésével, ami a kapcsolt kelátrendszer méretének köszönhető. Bár a dPhHSS (6,5,6) kapcsolt kelátrendszert alkot a Cu(II)-vel, stabilitása lényegesen kisebb, mint a HSS-ligandumé. Ez valószínűleg a két aromás rész jelenlétének köszönhető, ami taszító erőket eredményez a szomszédos aromás rendszerek között.

A vizsgált ligandumok általános bázicitása eltérő, ezért a stabilitási állandók közvetlen összehasonlítása nem nyújt lényeges információt a szulfonált szalán típusú ligandumok fémkötő képességéről. Annak érdekében, hogy megbízható információt kapjunk erről a tulajdonságról, látszólagos stabilitási állandókat és elméleti eloszlási görbéket számítottunk (58. ábra).

A számított értékek alapján a vizsgált ligandumok Cu(II)-ion affinitása a következő tendenciát mutatja: *transz*-CyHSS > *cisz*-CyHSS > HSS > dPhHSS > PrHSS > BuHSS.



58. ábra: Számított eloszlás görbék a Cu(II) és a vizsgált ligandumok rendszereiben (A PrHSS és a dPhHSS Cu(II)-komplexei nem szerepelnek a fém megkötéséhez való elhanyagolható hozzájárulásuk miatt.)

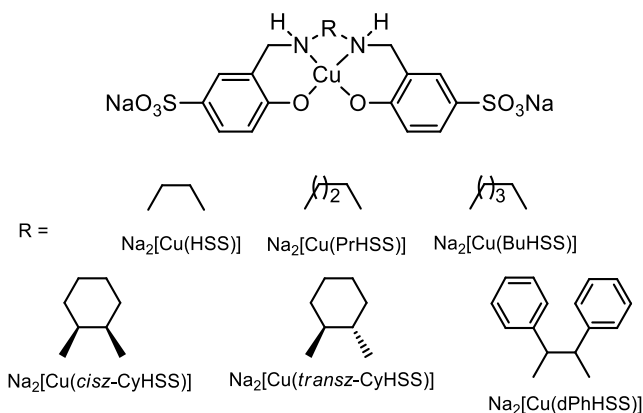
Ebből következik, hogy a leghatékonyabb réz kelátorok a *transz*-CyHSS és a *cisz*-CyHSS ligandumok. Érdekes kérdés, hogy miért a *transz*-CyHSS képezi a legstabilabb komplexeket. A Cu(II)-komplexek sztereokémiájához hozzájárulhat a Cu(II)-komplexek nem gömbi szimmetriája és az alapállapot Jahn-Teller-effektusa is.

Összességében a pH-potenciometriás vizsgálatok azt mutatták, hogy a vizsgált ligandumok kiváló Cu(II) kötőképességet mutatnak az (O,N,N,O) kapcsolt kelátrendszerek kialakítása révén, hasonlóan a korábban már tárgyalt Ni(II)- és Pd(II)-szulfonált szalán rendszerekhez [98].

5.4.2 Szulfonált szalán ligandumok Cu(II)-komplexeinek előállítása és jellemzése

A Cu(II)-komplexek előállítására sikerült egy új eljárást kidolgoznom a Correia és munkatársai által kidolgozott irodalmi recepthez képest [18]. Az általam kifejlesztett előállítási módszer valamennyi alkalmazott ligandummal jól működött [111].

A megfelelő ligandumot és az ekvivalens mennyiségű $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -ot 4 ml vízben oldottam és annyi tömény nátrium-hidroxid oldatot adtam hozzá, hogy az oldat pH-ja 7-8,5 között legyen, majd 14 órán keresztül 60 °C-on kevertettem. Ezt követően lehűtöttem az oldatokat, majd hideg etanol hozzáadására kiváltak a zöld/zöldeskék színű komplexek. A termékeket üvegszűrőn szűrtem (G4), abszolút etanollal mostam és levegőn szárítottam.



59. ábra: Új, vízzoldható Cu(II)-szulfonált szalán komplexek

Számos kísérletet tettünk arra, hogy röntgendiffrakciós mérésekre alkalmas egykristályokat nyerjük az **59. ábrán** szereplő Cu(II)-komplexekből, ezek azonban többnyire sikertelenek voltak. Egyedül a $[\text{Cu}(\text{PrHSS})]^{2-}$ -ből sikerült alkalmas egykristályt kapnunk, amelyet KOH-oldatból nyertünk $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{PrHSS})] \times 3\text{H}_2\text{O}$ formájában (**Függelék: F28.-30. ábra, S5. táblázat**).

5.4.2.1 Szulfonált szalán ligandumok Cu(II)-komplexeinek ESR spektroszkópiás vizsgálata

A szulfonált szalán ligandumok Cu(II)-komplexeinek vizsgálata nem egyszerű, mivel az ilyen paramágneses komplexek szerkezetének felderítéséhez nem elegendők a szokásos spektroszkópiai módszerek (UV-Vis, IR, NMR, ESI-MS).

Hazai és nemzetközi együttműködés keretében lehetőségünk volt ezen paramágneses rendszereket elektronspin-rezonancia (ESR) spektroszkópiával és a hozzá kapcsolódó hiperfinom technikákkal vizsgálni. Alapos elemzésük lehetőséget nyújthat a vizes oldatban képződő komplexek geometriájának vizsgálatára.

A mérések kivitelezésének és a spektrumok értékelésének részleteit a [111] közlemény tartalmazza. Az oldatok X-sávú CW-ESR spektrumát ekvimoláris fém- és ligandumkoncentrációban rögzítettük, és erre a célra fejlesztett ESR programmal [103] szimuláltuk.

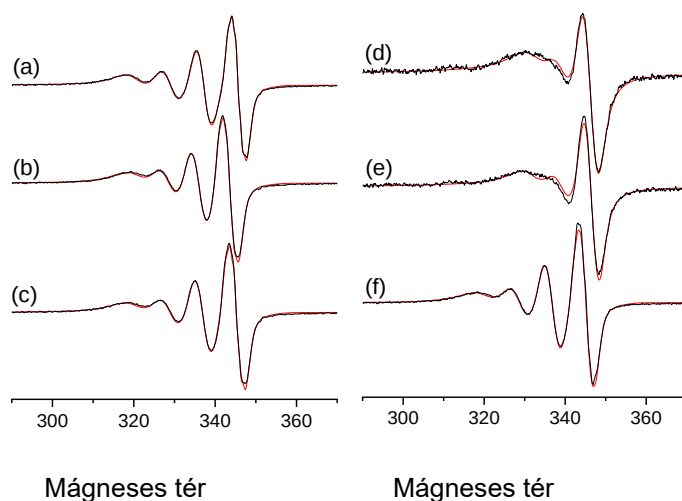
Kijelenthető, hogy valamennyi vizsgált ligandum kiváló Cu(II)-kötő képességgel rendelkezik a különböző kelátrendszerek kialakulásán keresztül.

A spektrumok és a szimulált ESR paraméterek nagyfokú hasonlóságot mutatnak a HSS és BuHSS Cu(II)-komplexeinek esetében, a PrHSS Cu(II)-komplexének adatai azonban jelentősen eltérnek. A nagyobb g_0 és kisebb A_0 értékek a PrHSS Cu(II)-komplex esetében a Cu(II)-centrum körüli gyengébb ligandumteret tükrözik a HSS és BuHSS Cu(II)-komplexeihez képest. Ezek az eredmények a PrHSS Cu(II)-komplex geometriájának torzulására utalnak.

A kapott értékeket összehasonlítva feltételezhető, hogy a koordinált donoratomok elrendeződése szimmetrikusabb a HSS és BuHSS, CyHSS és a dPhHSS esetében, míg a PrHSS esetében nagyobb torzulás van (**60. ábra**).

A dPhHSS Cu(II)-komplexének spektrumában észlelt vonalszélesedés valószínűleg annak köszönhető, hogy a nagyméretű szubsztituensek gátolják a

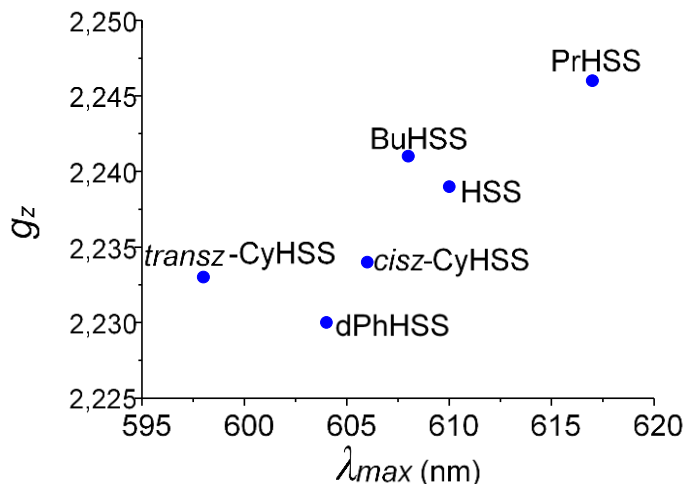
molekula forgását. A Cu(II)/dPhHSS rotációs korrelációs ideje körülbelül egy nagyságrenddel nagyobb, mint a többi vizsgált komplex esetében kapott érték.



60. ábra: A Cu(II)-szulfonált szalán rendszerekben 298 K hőmérsékleten keletkezett CuL-komplexek kísérleti (fekete) és szimulált (piros) CW-ESR spektrumai
a) HSS, b) PrHSS, c) BuHSS, d) dPhHSS, e) *transz*-CyHSS, f) *cisz*-CyHSS
ligandumok esetén

A koordinációs geometria részletesebb vizsgálata érdekében anizotróp ESR spektrumokat mértünk fagyasztott oldatban. Az anizotróp spektrumokat rombikus g - és réz hiperfinom A-tenzor paraméterekkel szimuláltuk (**Függelék: S6. táblázat**).

Összességében a diamin híd módosítása a ligandumokon az ESR paraméterek kismértékű változását eredményezte. A vizsgált komplexek összes g_z/A_z értéke a 120-130 közötti tartományba esik, ami összhangban van a Cu(II)-komplexek síknégyszetes geometriájával (az oldószer-molekula axiális koordinációjával). A **61. ábra** a g_z változását mutatja a $\lambda_{\max}$ függvényében. Az értékek a ligandumtér erősségének csökkenését mutatják a következő sorrendben: dPhHSS > *cisz*-CyHSS > BuHSS ~ HSS > PrHSS. A *transz*-CyHSS kiugró értéket adott, ez mutatja a legerősebb ligandumteret.



61. ábra. A CuL-komplexek g_z -értékei a λ_{max} értékek függvényében.

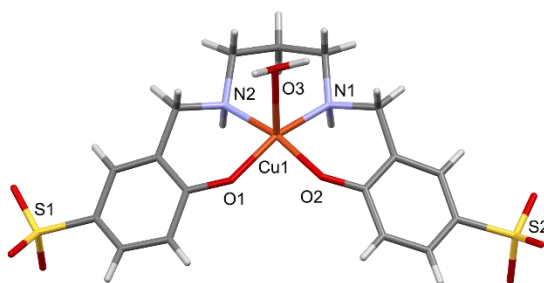
A komplexek részletesebb összehasonlítása érdekében EDNMR spektrumokat is rögzítettünk. Az EDNMR egy impulzus-ESR technika, amely különböző mikrohullámú frekvenciájú impulzusok alkalmazásán alapul, és amely lehetővé teszi a magátmenetek detektálását, és így a párosítatlan elektronnal kölcsönhatásba lépő mágneses magok hiperfinom- és nukleáris kvadrupol kölcsönhatásainak feltárását.

A komplexképződési folyamatokat különböző pH-értékek mellett vizsgáltuk a fagyasztott oldatokban a HSS, PrHSS és BuHSS esetében. A Cu(II)-komplexek (6,5,6) tagú kelátgyűrűiben nagyobb feszültséget indukál a hídképző fragmens, szemben a (6,6,6) és (6,7,6) tagú kelátokkal.

Vegyes hidroxó-komplexek képződését sem az ESR spektroszkópia körülményei között, sem a pH-potenciometriás titrálások során nem mutattunk ki.

5.4.2.2 Szulfonált szalán ligandumok Cu(II)-komplexeinek egykristály röntgendiffrakciós meghatározása

Számos kísérletet tettünk arra, hogy röntgendiffrakciós mérésekre alkalmas egykristályokat nyerjünk az **62. ábrán** szereplő Cu(II)-komplexekből, ezek azonban többnyire sikertelenek voltak. Egyedül a $[\text{Cu}(\text{PrHSS})]^{2-}$ -ből sikerült alkalmas egykristályt növesztetni. A Cu(II)-komplext 0,1 M-os KOH-ban oldottuk és 5°C-on néhány hét alatt röntgendiffrakciós mérésre alkalmas kristályok nőttek. (**Függelék: F28. ábra**).



62. ábra: $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{PrHSS})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ molekulaszerkezete szilárd fázisban

A kristály adatait, valamint az adatgyűjtés és a szerkezetfinomítás részleteit az a **S5. táblázat** foglalja össze (**Függelék**). Legjobb igyekezetem ellenére az összes kristály ikerkristály volt, és gyengén szórtak. A szerkezet bizonytalanságához hozzájárulnak az SO_3^- -ionokból, a vízmolekulákból és az ezeket összekapcsoló K^+ -ionokból létrejövő flexibilis láncok. Emiatt a szerkezetmeghatározás mind 150 K-en, mind szobahőmérsékleten nagy hibával terhelt ($R_1=20,89\%$, $wR_2=52,18\%$), és ez nem tette lehetővé a kötéstávolságok és -szögek kiszámítását.

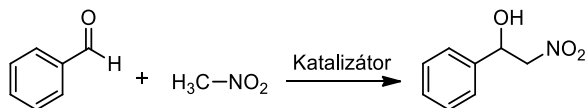
A vegyület szerkezete egyértelműen mutatja, hogy a központi Cu(II)-ionhoz koordinálódnak a ligandum nitrogén és az oxigén donor atomjai. A Cu(II)-ionhoz apikális pozícióban egy vízmolekula is koordinálódik enyhe piramisos torzulással. (lásd a **Függelék: S5. táblázatban**), azonban ezekből

az adatokból vizes oldatokra nem lehet következtetést levonni. Ugyanakkor a síknégyzetes vagy négyzetes piramisos koordinációs környezet kialakulását az ESR mérések is megerősítették. Ez utóbbi esetben az apikális pozíciót az oldószer molekula, azaz a víz foglalja el, ami összhangban van a $K_2[Cu(PrHSS)] \times 3H_2O$ komplex röntgenszerkezetével.

Összességében ezek a jellemzők összhangban vannak két hasonló, vízben oldódó Cu(II)-szalán komplex publikált szerkezetével [121, 122], bár azok tercier(metil-funkcionalizált) nitrogén donor atomokat tartalmaztak a hídban.

5.4.3 Szulfonált szalán ligandumok Cu(II)-komplexeinek katalitikus tulajdonságai a Henry-reakcióban

A nitroalkánok reakciója aldehidekkel vagy ketonokkal a szintetikus szerves kémiában nagy jelentőséggel bír. Az így keletkező β -nitroalkoholok további fontos vegyületekké átalakíthatóak (pl. dehidratálással nitroalkének vagy redukcióval β -aminoalkoholok képződnek).



63. ábra: Benzaldehyd és nitrometán Henry-reakciója

A reakciót különböző bázisok maguk is katalizálják, azonban egyre gyakrabban alkalmaznak átmenetifém katalizátorokat, különösen a β -nitroalkoholok enantioszelektív szintézisére. Egyes Cu(II)-komplexeiket hatékony katalizátoroknak találtak ebben a reakcióban [123].

A benzaldehyd és a nitrometán Henry-reakcióját (63. ábra) gyakran tanulmányozzák az új típusú katalizátorok alapvető katalitikus tulajdonságainak megállapítására. Ezt tettem magam is négy Cu(II)-szulfonált szalán komplexet alkalmazva katalizátorként (15. táblázat).

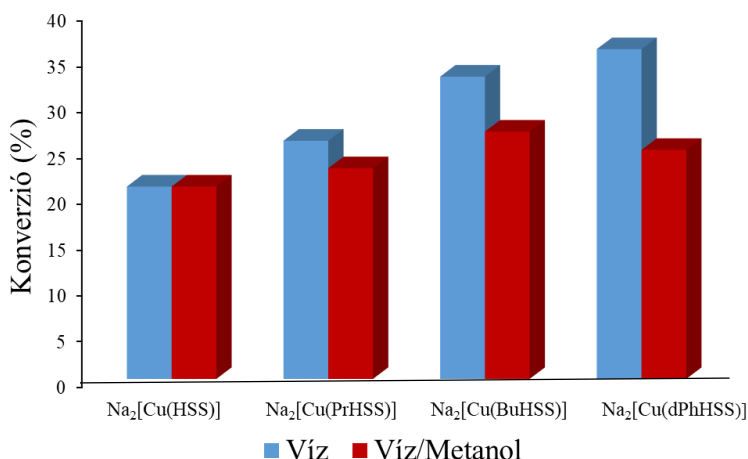
A reakciókat vizes, vagy víz-metanolos közegben, aerob körülmények között hajtottam végre (a Cu(II)-szulfoszalán komplexek nem levegőérzékenyek).

15. táblázat: Benzaldehid és nitrometán Henry-reakciója vízben különböző Cu(II)-szulfoszalán katalizátorokkal

Katalizátor	Reakció idő (óra)			
	4	12	19	36
Konverzió (%)				
Cu(II) nélkül	8	10	15	15
Cu(OAc) ₂	9	15	19	36
Na ₂ [Cu(HSS)]	9	16	21	31
Na ₂ [Cu(PrHSS)]	14	25	26	43
Na ₂ [Cu(BuHSS)]	19	20	34	46
Na ₂ [Cu(dPhHSS)]	23	26	36	50

Reakciókörülmények: 5,0 mol% Cu(II)-katalizátor; $5,0 \cdot 10^{-4}$ mol benzaldehid; $2,5 \cdot 10^{-4}$ mol nitrometán; t = 4-36 óra; V_{víz} = 2 ml; T = 75 °C.

Mint látható, a vizsgált komplexek közül Na₂[Cu(dPhHSS)] bizonyult legaktívabbnak vízben és víz/metanol elegyben is, de a legtöbb komplex aktivitása is meghaladta a Cu(OAc)₂-ét (64. ábra).

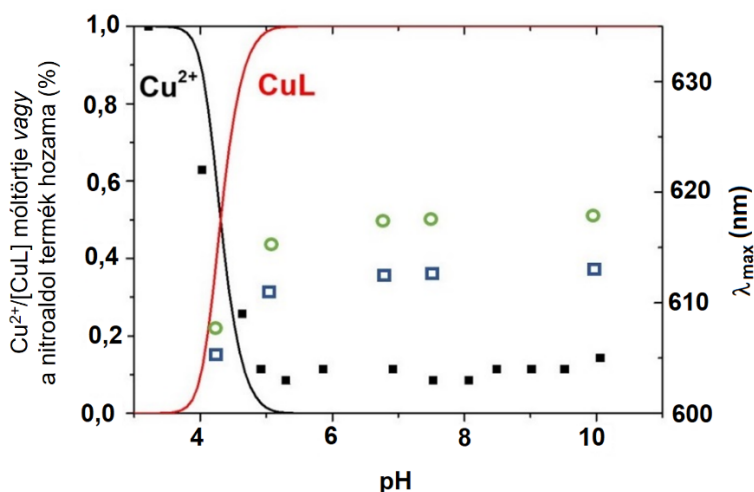


64. ábra: Benzaldehid és nitrometán Henry-reakciója vízben vagy víz/metanol elegyben különböző Cu(II)-szulfoszalán katalizátorokkal

Reakciókörülmények: 5,0 mol% Cu(II)-katalizátor, $5,0 \cdot 10^{-4}$ mol benzaldehid; $2,5 \cdot 10^{-4}$ mol nitrometán; t = 19 óra, V_{víz vagy víz/metanol} = 2 ml, T = 75 °C.

Felvetődhet a kérdés, hogy a Cu(II)-szulfoszalán komplexek hatására észlelt katalitikus aktivitást vajon nem a komplexek disszociációjából származó Cu^{2+} részecskéhez kell-e rendelnünk. Ezért megvizsgáltam a benzaldehid és nitrometán Henry-reakciójának pH-függését $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{dPhHSS})]$ katalizátorral.

A **65. ábrán** szerepelnek az eredmények és a Cu(II)/dPhHSS rendszerben kialakuló részecskék eloszlása is. Látható, hogy a pH függvényében a nitroaldol termék koncentrációja párhuzamosan növekszik a CuL részecske koncentrációjával és nem változik azután, amikor már valamennyi Cu(II) ebben a formában van jelen. A látható tartományban felvett spektrumok λ_{max} értékének állandósága arra utal, hogy változatlan összetétel mellett szerkezeti változás sem történik a komplexben ebben a pH-tartományban.



65. ábra: A Cu(II)/dPhHSS = 1/1 rendszerben jelenlévő komplex eloszlása a pH függvényében és az UV-Vis spektroszkópiával kapott λ_{max} értékek a $d-d$ sávban (■) ($c_L = 2 \text{ mM}$, $I = 0,2 \text{ M KCl}$, $T = 298 \text{ K}$). A nyitott szimbólumok (□ és ○) a benzaldehid és a nitrometán Henry-reakciójában 19 óra, illetve 36 óra után keletkező nitroaldol termék hozamát jelölik.

A katalitikus reakciókörülmények: 5 mol% $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{dPhHSS})]$; $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ benzaldehid; $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ nitrometán; $V_{\text{víz}} = 2 \text{ ml}$; $T = 75 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 19$ és 36 óra .

Véleményem szerint mindez azt igazolja, hogy a katalízis jelensége az általam használt pH-értékeken egyértelműen a Cu(II)-szulfoszalán komplexhez köthető.

A **65. ábra** egyúttal a koordinációs kémiai és a katalitikus ismeretek együttes alkalmazásának hasznosságát is megmutatja [111].

6. Összefoglalás

Doktori kutatásaimat a vizes közegű fémorganikus katalízis terén végeztem, két fő célkitűzéssel.

Egyrészt jelentősen bővíteni kívántam a szalén típusú ligandumok vízzoldható és vízben stabilis változatainak, a szulfonált és hidrogénezett szaléneknek, azaz a szulfoszalánoknak a körét, valamint a komplexképző tulajdonságaikra vonatkozó ismereteinket.

Másrészt az új ligandumokkal kialakított Pd(II)-, Ni(II)- és Cu(II)-komplexek katalitikus alkalmazását terveztem szintetikusan hasznos reakciókban. Törekedtem arra – és ez kapcsolja össze a két nagy vizsgálati irányt –, hogy a katalitikus reakciók körülményeinek megválasztásában és optimalizálásában felhasználjam a fémkomplexek képződésre és stabilitására meghatározott adatokat, az eredmények értelmezésében pedig figyelembe vegyem a fémkomplex katalizátorok molekulaszervezeti jellemzőit. Az e megfontolások mentén végzett kutatómunkám eredményei a következőkben foglalhatók össze.

1) Új szulfonált szalén típusú ligandumok szintézise és jellemzése

Előállítottam és műszeres mérésekkel (^1H - és ^{13}C -NMR, IR, ESI-MS, SC-XRD, ESR), valamint elemanalízissel jellemeztem 12 szulfonált szalén ligandumot. Ezek közül 5 az irodalomban még le nem írt vegyület, a további 7 vegyületet összehasonlító vizsgálatok céljára állítottam elő. Utóbbiak jellemző adatai megegyeztek az irodalomban közöltekkel. Egy adott szulfoszalán

ligandum előállításához szalicilaldehidet kondenzáltattam a megfelelő diaminnal, a kialakult Schiff-bázist (szalént) NaBH_4 alkalmazásával diaminná (szalánná) hidrogéneztem, majd utóbbit tömény kénsav/óleum elegyben szulfonáltam.

A képződő szulfoszalánt a reakcióelegy pH-jának megfelelő beállításával (általában pH 5 körül) ammónium/fenolát ikerionos formában izoláltam. Összesen 7 ligandum esetében a molekulaszervezetet egykristály röntgendiffrakcióval is sikerült meghatároznunk.

2) Szulfonált szalán típusú ligandumot tartalmazó Pd(II)-, Ni(II)- és Cu(II)-komplexek szintézise és jellemzése

Az összesen nyolc Pd(II)-szulfoszalán komplexet $(\text{NH}_4)_2[\text{PdCl}_4]$ és a megfelelő ligandum enyhén lúgos vizes oldatban történő reakciójával állítottam elő, és hideg etanollal történő kicsapással izoláltam (jellemzően 80-90% körüli kitermeléssel). Ugyanezek a komplexek előállíthatóak voltak mechanokémiai úton is, a szulfonált szalán ligandum, $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ és NaHCO_3 achát mozsárban történő alapos eldörzsölésével.

A $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{HSS})]$, $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CyHSS})]$ és $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{dPhHSS})]$ komplexek előállítása a megfelelő szulfoszalán ligandum és $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ metanolos oldatban kivitelezett reakciójával történt (kitermelés 83-90%). $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ és a megfelelő ligandum enyhén lúgos vizes oldatban végrehajtott reakciójával összesen öt Cu(II)-szulfoszalán komplexet nyertem, melyeket etanolos kicsapással izoláltam (kitermelés: 59-92%).

A komplexek szerkezetét általában ^1H - és ^{13}C -NMR, IR és ESI-MS mérésekkel állapítottam meg. A Cu(II)-komplexek esetében részletes ESR- és UV-látható spektroszkópiai vizsgálatokat is végeztünk, továbbá egy komplex szilárd fázisú szerkezetét röntgendiffrakciós méréssel is meghatároztuk. A szerkezeti vizsgálatok valamennyi komplex esetében a ligandum O,N,N,O négyfogú koordinációját erősítették meg, a diamin egység nitrogénjeit

összekötő híd (diamin híd) méretétől és szerkezetétől függően torzult síknégyszetes geometriával.

3) Szulfonált szalán típusú ligandumok protonálódási egyensúlyainak vizsgálata vizes oldatokban

Meghatároztam a HSS, PrHSS és a BuHSS, *cisz*-CyHSS, *transz*-CyHSS, és a dPhHSS szulfoszalán ligandumok deprotonálódási állandóit (pK_a) pH-potenciometriás titrálással. A potenciometriásan mérhető pH-tartományban a két-két fenolos hidroxilcsoport, illetve szekunder ammóniumion deprotonálódik így összesen négy deprotonálódási állandó meghatározására volt mód. Az egyes csoportok pK_a -értékeinek hozzárendelésére pH-függő ^1H - és ^{13}C -NMR méréseket végeztem. Az adatok azt mutatták, hogy a szekunder ammóniumion savassága jelentősen megnő a ciklohexil hídát tartalmazó ligandumoknál (pl. a *cisz*-CyHSS esetében $pK_a(\text{H}_4\text{L}) = 4,32$, míg a HSS ligandumra $pK_a(\text{H}_4\text{L}) = 6,00$). Emiatt az első deprotonálási lépés elkülönül a későbbi deprotonálási folyamatoktól.

A pH-függő ^1H - és ^{13}C -NMR spektrumok elemzése alapján nyilvánvaló, hogy a legkisebb mérhető pK_a -érték a (protonált) szekunder ammóniumion deprotonálásához tartozik, ilyenkor az amino- és a protonált fenolos hidroxilcsoport között molekulán belüli hidrogénkötés alakul ki. A pH emelésével először a fenolos hidroxilcsoportok deprotonálása következik be, míg a legnagyobb pK_a (pl. HSS esetében $pK_a(\text{HL}) = 10,64$) a másik ammóniumion deprotonálódásához tartozik.

4) Szulfoszalán ligandumot tartalmazó Pd(II)-, Ni(II)- és Cu(II)-komplexek képződésének vizsgálata vizes oldatokban

A Pd(II) és Ni(II) szulfoszalánokkal képzett komplexei stabilitási állandóinak pH-potenciometriás meghatározását a HSS, PrHSS és BuHSS ligandumokkal végeztem el, míg a Cu(II) esetében ezeken túlmenően a *cisz*-CyHSS, *transz*-

CyHSS és dPhHSS ligandumokkal végbemenő komplexképződés egyensúlyi viszonyait is tanulmányoztam. Valamennyi esetben kimutattam, hogy a szulfoszalán ligandumok kiváló komplexképzők az említett fémionok esetén, és képesek megakadályozni a hidroxó-komplexek képződését lúgos oldatokban is. Mindhárom fémion esetén O,N,N,O csatolt kelátrendszerek alakulnak ki, és a létrejövő komplexek általában axiálisan torzult síknégyszetes geometriával jellemezhetők. E megállapítást a Ni(II)-és Cu(II)-komplexeknél az UV-látható spektroszkópiás, a Cu(II) esetében pedig az ESR spektroszkópiás adatok is alátámasztják.

A komplexképződés $[Pd(HL)Cl]$, ill. $[Ni(HL)]$, $[Cu(HL)]$ részecske kialakulásával kezdődik (ennek stabilitási állandóját egyedül a Cu(II)/dPhHSS rendszerben nem tudtam meghatározni), átfedésben az $[ML]$ részecske képződésével. A stabilitási állandók ismeretében szerkesztett eloszlási görbékből látható, hogy a Pd(II)- és Ni(II)-komplexek vizes oldatában $pH \geq 8$ kémhatásnál kizárólag az $[ML]$ összetételű komplexek vannak jelen, ami a katalitikus tulajdonságok pH-függésének értelmezéséhez nyújt támpontokat.

5) Pd(II)-szulfoszalán katalizátorok alkalmazása vizes közegű Suzuki-Miyaura C-C keresztkapcsolási valamint redox izomerizációs és hidrogénezési reakciókban

Valamennyi vizsgált Pd(II)-szulfoszalán komplexet igen hatékony katalizátornak találtam az ún. Suzuki-Miyaura C-C keresztkapcsolási reakcióban. Az új Pd(II)-katalizátorok a legkülönbözőbb aril-halogenidek és fenilboronsavak reakciójában is jól használhatók.

Az észlelt legnagyobb katalitikus frekvencia, $TOF = 40000\ h^{-1}$ volt (jódbenzol és fenilboronsav reakciójában). Megvizsgáltam a Pd(II)-szulfoszalán komplexek katalitikus aktivitását a diamin híd mérete és szerkezete függvényében.

A legnagyobb katalitikus aktivitást ($\text{TOF} = 23000 \text{ h}^{-1}$) a $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{dPhHSS})]$ komplex esetében tapasztaltam, míg a legkisebbet a $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{HSS})]$ komplex mutatta ($\text{TOF} = 3250 \text{ h}^{-1}$).

A vizes fázisban oldott katalizátorok több egymást követő reakcióban is felhasználhatónak bizonyultak. Részletes vizsgálatokkal a maximális bifenil hozamra optimalám a Pd(II)-szulfoszalán katalizátorokkal végzett Suzuki-Miyaura reakciók körülményeit. Kiemelendő, hogy a vizes közegben gyakorlatilag oldhatatlan bifenil termékek a reakciók végén egyszerű szűréssel izolálhatók és híg vizes sósavas mosás után tisztán nyerhetők. Palládium tartalmuk az általam szintetizált 20 bifenil származék közül 14 esetében nem haladta meg a gyógyszeriparban elfogadhatónak minősített 5 ppm értéket.

Megvizsgáltam a $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{HSS})]$ komplex pH-függő katalitikus aktivitását az okt-1-én-3-ol hidrogénezésében és redox izomerizációjában. A $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{HSS})]$ kiváló aktivitást mutatott, és a reakció szelektív volt az oktán-3-ol képződésére nézve.

6) Ni(II)-szulfoszalán katalizátor alkalmazása vizes közegű redox izomerizációs és hidrogénezési reakciókban

Az előállított új Ni(II)-szulfoszalán komplexek közül a $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{HSS})]$ -t vizsgáltam katalizátorként okt-1-én-3-ol vizes közegű redox izomerizációjában. A reakció csak H_2 jelenlétében játszódott le, amikor viszont a fő termék a telített alkohol, oktán-3-ol volt (a reakciókörülményektől függően max. 90% hozammal), a redox izomerizációban képződött oktán-3-on hozama nem haladta meg a 6%-ot. Hasonló szelektivitás nyilvánult meg az esztragol (4-allil-anizol) vizes közegben, enyhe körülmények között végzett, $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{HSS})]$ -katalizált hidrogénezésében is.

A ténylegesen keletkező termék nagy része a hidrogénezett esztragol, vagyis a *p*-metoxi-propilbenzol. Az izomerizált termékeket, a *transz*-, illetve *cisz*-anetolt, a reakcióelegyek csak kis mennyiségben (2-5%) tartalmazták.

Legjobb tudásom szerint a $K_2[Ni(HSS)]$ az első nikkel(II)-alapú, hidrolitikusan stabilis, vízben oldódó, szulfonált szalánt tartalmazó hidrogénező katalizátor.

7) Cu(II)-szulfoszalán katalizátorok alkalmazása vizes közegű Henry-reakcióban

Megvizsgáltam a nitrometán, valamint a benzaldehid és további négy benzaldehid származék nitroaldol reakcióját (Henry-reakció) vizes, vagy víz-metanolos közegben, aerob körülmények között, négy Cu(II)-szulfoszalán komplexet alkalmazva katalizátorként. A vizsgált komplexek közül a $Na_2[Cu(dPhHSS)]$ bizonyult legaktívabbnak, de a többiek aktivitása is meghaladta a Cu(II)-acetátét. A $Na_2[Cu(dPhHSS)]$ katalizátorral meghatároztam a reakció sebességének pH-függését. Ezt összevetve a Cu(II)/dPhHSS rendszerben pH-potenciometriás mérésekkel meghatározott részecske-eloszlással egyértelműen megállapítható volt, hogy a katalízis jelensége az általam használt pH-n egyértelműen a $[CuL]$ összetételű Cu(II)-szulfoszalán komplexhez köthető, nem pedig a komplex esetleges disszociációjából származó Cu^{2+} -ionokhoz.

Úgy vélem, hogy összességében sikerült elérnem a kitűzött kutatási célokat. Eredményeim igazolják, hogy a szulfonált szalán ligandumok vizes oldatban számos fémionnal stabilis komplexet képeznek. Az így kialakuló komplexek hatékony katalizátornak bizonyultak különféle vizes közegű reakciókban (C-C keresztkapcsolás, hidrogénezés, Henry-reakció) és a reakciók körülményei között is megőrzik stabilitásukat. A vizes közeg alkalmazása lehetőséget ad vízben nem oldódó reakciótermékek egyszerű izolálására, és/vagy a vizes fázisban oldott katalizátor visszanyerésére és ismételt felhasználására. Az eddig eredmények alapján érdemesnek látszik a vizsgálatok kiterjesztése több más, a homogén katalízisben kiemelkedő szerepet játszó, vagy éppen az utóbbi időben egyre inkább előtérbe kerülő fémion, mint pl. a Ru(II), Ir(III), Co(II) vagy Mn(II) szulfoszalán-komplexeire.

7. Summary

I did my PhD research in the field of aqueous organometallic catalysis with two main objectives.

First, I wished to substantially increase the family of water-soluble and water-stable derivatives of salen-type ligands, namely the sulfosalans, and our knowledge on their metal complex forming properties. Second, I planned the use of Pd(II)-, Ni(II)-, and Cu(II)-complexes –obtained with the use of these new ligands– as catalysts for synthetically useful reactions. Throughout my work I strived for the application of the data determined for complex formation and stability in the choice and optimization of reaction conditions, as well as the use of structural features of the metal complex catalysts in the evaluation and discussion of the results on catalysis. In fact, these approaches are the ones which connect the two major research objectives. The results are summarized in the following paragraphs.

1) Synthesis and characterization of new sulfonated salan-type ligands

Altogether 12 sulfonated salan ligands were synthesized and characterized with the use of ^1H - and ^{13}C -NMR, IR, ESI-MS, SC-XRD, ESR methods. Of these, 5 have not been described in the literature earlier, the other 7 were prepared for purposes of comparison. The characteristic data of these latter compounds agreed with those disclosed in the literature. For the synthesis of a given sulfosalan ligand, salicylaldehyde was condensed with the appropriate diamine, the obtained Schiff-base (salen) was hydrogenated with the use of NaBH_4 to the corresponding secondary amine (salan), finally the latter was sulfonated in a mixture of concentrated sulfuric acid and oleum (fuming sulfuric acid).

The resulting sulfosalans were isolated as their ammonium/phenolate zwitterion upon adjusting the pH of the reaction mixture (in general to pH 5).

The molecular structures of 7 sulfosalan ligands were determined by single crystal X-ray diffractometry, too.

2) Synthesis and characterization of Pd(II)-, Ni(II)-, and Cu(II)-complexes containing sulfonated salan-type ligands

Altogether, eight Pd(II)-sulfosalan complexes were synthesized in the reaction of $(\text{NH}_4)_2[\text{PdCl}_4]$ with the appropriate ligand in slightly basic aqueous solutions; the products were isolated by precipitation with cold ethanol, characterized by yields usually around 80-90%. The same complexes could be obtained in a mechanochemical procedure, too, which involved the thorough grinding of the sulfosalan ligand, $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ and NaHCO_3 in an agate mortar. $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{HSS})]$, $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CyHSS})]$, and $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{dPhHSS})]$ were prepared in methanol, in the reaction of the sulfosalan ligand and $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (yields 83-90%). In reactions of $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ with the appropriate ligand in slightly basic aqueous solutions, altogether five Cu(II)-sulfosalan complexes were obtained; these were isolated by precipitation with ethanol (yields: 59-92%).

In general, structural characterization of the complexes was achieved with the use of ^1H - and ^{13}C -NMR, IR, and ESI-MS measurements. In the case of the Cu(II)-complexes, detailed ESR and UV-Vis spectroscopic studies were also carried out, furthermore, the solid state structures of one complexes have been determined with SC-XRD, too. For all the complexes, the structural investigations revealed tetradentate O,N,N,O coordination of the sulfosalan ligand in a distorted square planar geometry; the extent of distortion depended on the size and structure of the bridge connecting the nitrogen atoms of the diamine unit (diamine bridge).

3) Protonation equilibria of sulfonated salan-type ligands in aqueous solution

Deprotonation of the HSS, PrHSS, BuHSS, *cis*-CyHSS, *trans*-CyHSS, and dPhHSS sulfosalans were studied by pH-potentiometric titrations. In the potentiometrically measurable pH-region, altogether four deprotonation constants (pK_a) could be determined, belonging to the deprotonation of the two phenolic and the two protonated secondary amino, i.e. ammonium groups. The pK_a values were assigned to the individual groups on the basis of pH-dependent ^1H - and ^{13}C -NMR spectroscopic results. These data showed, that the acidity of the secondary ammonium ions increased significantly in the case of the ligands with a cyclohexyl bridge (for example, $pK_a(\text{H}_4\text{L}) = 4.32$ for *cis*-CyHSS, in contrast to $pK_a(\text{H}_4\text{L}) = 6.00$ for HSS). For this reason, the first deprotonation step is separated from the subsequent deprotonation processes.

It follows unambiguously from the pH-dependent ^1H - and ^{13}C -NMR spectra that the smallest measurable pK_a belongs to the deprotonation of one of the secondary ammonium ions, resulting in formation of an intramolecular hydrogen bridge between the amino and the protonated phenolic-OH groups. Further increase of the pH results first in deprotonation of the phenolic hydroxyls, while the highest pK_a (e.g. $pK_a(\text{HL}) = 10.64$ for HSS) belongs to the deprotonation of the other amino group.

4) Formation of sulfosalan-ligated Pd(II)-, Ni(II)-, and Cu(II)-complexes in aqueous solutions

Stability constants of Pd(II) and Ni(II) sulfosalan complexes were determined potentiometrically with the use of HSS, PrHSS, and BuHSS ligands, additionally, *cis*-CyHSS, *trans*-CyHSS, and dPhHSS were also studied in the case of Cu(II)-complexes. In all systems, it was established that sulfosalan ligands were excellent complex-forming agents for the mentioned metal ions,

capable for preventing formation of hydroxo-complexes even in basic solutions. With all three metal ions, formation of O,N,N,O coupled-chelates were observed, and the resulting complexes showed axially distorted square planar geometries.

These conclusions were supported both by UV-Visible spectroscopic measurements (for Ni(II) and Cu(II) complexes) and by the ESR spectroscopic data (for Cu(II) complexes). Complexation starts with the formation of [Pd(HL)Cl], [Ni(HL)], and [Cu(HL)] species, respectively (stability constants for all complexes were determined, except the Cu(II)/dPhHSS system), in overlap with formation of the [ML] complex. The complex distribution curves (calculated with the use of the stability constants) revealed that in aqueous solutions of the studied Pd(II) and Ni(II) complexes at $\text{pH} \geq 8$, the dominant species have the [ML] composition, which gives clues to the explanation of the pH dependence of catalytic reactions.

5) Application of Pd(II)-sulfosalan complexes in aqueous-phase Suzuki-Miyaura C-C cross-coupling reactions

All Pd(II)-sulfosalan complexes were found excellent catalysts in Suzuki-Miyaura C-C cross-coupling reactions. The new Pd(II)-complexes actively catalyzed the reaction of the most diverse aryl halides and phenylboronic acids. The highest observed turnover frequency was $\text{TOF} = 40000 \text{ h}^{-1}$ (in reaction of iodobenzene and phenylboronic acid). The effect of the diamine bridge on the catalytic activity of Pd(II)-sulfosalan complexes was studied in detail. The highest catalytic activity was shown by $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{dPhHSS})]$ ($\text{TOF} = 23000 \text{ h}^{-1}$), while the lowest one was observed with $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{HSS})]$ ($\text{TOF} = 3250 \text{ h}^{-1}$). The catalysts, dissolved in the aqueous phase, could be used repeatedly.

With a wide array of measurements, conditions of the Suzuki-Miyaura C-C cross-coupling reactions were optimized for the maximum biphenyl yields. It should be emphasized, that the practically water-insoluble biphenyl

products could be isolated with simple filtration and purified with washing with dilute aqueous hydrochloric acid solution. Of the 20 biphenyl derivatives, synthesised with the use of the above process, palladium content of 14 products did not exceed 5 ppm, regarded acceptable in industrial synthesis of pharmaceutically active ingredients (API-s).

6) Application of a Ni(II)-sulfosalan catalyst in aqueous-phase redox isomerization and hydrogenation reactions

Of the newly synthesized Ni(II)-sulfosalan complexes, $K_2[Ni(HSS)]$ was studied as catalyst in redox isomerization of oct-1-en-3-ol in aqueous systems. The reaction took place only in the presence of H_2 , however, then the major product was the saturated alcohol, octan-3-ol (highest yield 90%, depending on reaction conditions). The yield of the product of redox isomerization, octan-3-one, did not exceed 6%.

Similar selectivity was observed in the $K_2[Ni(HSS)]$ -catalyzed hydrogenation of estragol (4-allyl-anisole) in aqueous media under mild conditions. The major product was the hydrogenated estragol, i.e. *p*-propyl-anisole, and the reaction mixtures contained only small amounts (2-5%) of the isomerized derivatives, *trans*-, and *cis*-anethol.

To the best of my knowledge, $K_2[Ni(HSS)]$ is the first Ni(II)-based, water-soluble and hydrolytically stable, sulfosalan-ligated complex catalyst capable for hydrogen activation and hydrogenation.

7) Application of Cu(II)-sulfosalan catalysts in aqueous-phase Henry-reactions

The nitroaldol reaction (Henry-reaction) of nitromethane and benzaldehyde and four other benzaldehyde derivatives was studied in water or in water-methanol mixtures, as solvents, with the use of four Cu(II)-sulfosalan complexes as catalysts. Of the studied complexes, the highest activity was

shown by $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{dPhHSS})]$, however, all the other complexes, too were superior to $\text{Cu}(\text{II})$ -acetate. The pH-dependence of the reaction rate was determined in the case of the $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{dPhHSS})]$ catalyst. Comparison of the pH-dependence of the reaction rate to the distribution of complex species (determined potentiometrically for the $\text{Cu}(\text{II})/\text{dPhHSS}$ system), it was unequivocally established, that the catalytic activity belongs to the $[\text{CuL}]$ $\text{Cu}(\text{II})$ -sulfosalan species and not to uncomplexed Cu^{2+} ions arising from an occurrent dissociation of the sulfosalan complex.

In summary, I feel, that the original aims of my research were achieved. The results confirm, that sulfonated salans form stable complexes with several metal ions in aqueous solutions. Several of these complexes proved active catalysts in various aqueous-phase reactions, such as C-C cross-coupling, hydrogenation, and the Henry-reaction, and retained their stability also under the conditions of catalysis. Application of water as solvent allows simple isolation of water-insoluble reaction products and/or the repeated use of the catalyst dissolved in the aqueous phase. On the basis of the results obtained so far, it seems worthwhile to extend the studies also for sulfosalan complexes of other metal ions, such as $\text{Ru}(\text{II})$, $\text{Ir}(\text{III})$, $\text{Co}(\text{II})$ or $\text{Mn}(\text{II})$ which play outstanding role in homogeneous catalysis, or just emerge as such recently.

Hivatkozott irodalmak jegyzéke

- [1] K. Voronova, H. Levente, A. Udvardy, A. C. Bényei, F. Joó, Pd–Tetrahydrosalan-Type Complexes as Catalysts for Sonogashira Couplings in Water: Efficient Greening of the Procedure, *ChemSusChem*, **2014**, 7, 2230–2239. DOI:10.1002/cssc.201402147
- [2] 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. DOI:10.1039/b915436a
- [3] B. Karimi, D. Enders, New N-Heterocyclic Carbene Palladium Complex/Ionic Liquid Matrix Immobilized on Silica: Application as Recoverable Catalyst for the Heck Reaction, *Org. Lett.*, **2006**, 8, 1237. DOI:10.1021/ol060129z
- [4] D. Yang, Y. C. Chen, N. Y. Zhu, Sterically Bulky Thioureas as Air- and Moisture-Stable Ligands for Pd-Catalyzed Heck Reactions of Aryl Halides, *Org. Lett.*, **2004**, 6, 1577. DOI:10.1021/ol049697+
- [5] W. Cabri, I. Candiani, A. Bedeschi, 1,10-Phenanthroline derivatives: a new ligand class in the Heck reaction. Mechanistic aspects, *J. Org. Chem.*, **1993**, 58, 7421. DOI:10.1021/jo00078a021
- [6] S. B. Park, H. Alper, Highly Efficient, Recyclable Pd(II) Catalysts with Bisimidazole Ligands for the Heck Reaction in Ionic Liquids, *Org. Lett.*, **2003**, 5, 3209. DOI:10.1021/ol030071d
- [7] T. Mino, Y. Shirae, M. Sakamoto, T. Fujita, Phosphine-Free Hydrazone–Pd Complex as the Catalyst Precursor for a Suzuki–Miyaura Reaction under Mild Aerobic Conditions, *J. Org. Chem.*, **2005**, 70, 2191. DOI:10.1021/jo048107i
- [8] N. T. S. Phan, D. H. Brown, P. Styring, A polymer-supported salen-type palladium complex as a catalyst for the Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction, *Tetrahedron Lett.*, **2004**, 45, 7915. DOI:10.1016/j.tetlet.2004.08.153
- [9] H. Schiff, Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium in Pisa: Eine neue Reihe Organischer Basen, *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, **1864**, 131, 118–119. DOI:10.1002/jlac.18641310113
- [10] A. Erxleben, Transition metal salen complexes in bioinorganic and medicinal chemistry, *Inorg. Chim. Acta.*, **2018**, 472, 40–57. DOI:10.1016/j.ica.2017.06.060
- [11] P. Pfeiffer, E. Breith, E. Lübke, T. Tsumaki, Tricyclische orthokondensierte Nebenvale nzringe, *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, **1933**, 503, 84–130. DOI:10.1002/jlac.19335030106
- [12] D. A. Atwood, Salan complexes of the group 12, 13 and 14 elements, *Coord. Chem. Rev.*, **1997**, 165, 267–296. DOI:10.1016/s0010-8545(97)90159-4
- [13] K. Mukherjee: Use of some new chelating agents for the colorimetric determination of iron, Ethylenediamine-bis-sulphosalicylaldehyde, *Anal. Chim. Acta*, **1955**, 13, 268–272. DOI:10.1016/S0003-2670(00)87939-8

- [14] W. Langenbeck, K. Oehler, *Organische Katalysatoren*, XLII. Mitteil.: Chelatkatalysen III, *Chem. Ber.*, **1956**, 89(10), 2455–2459. DOI:10.1002/cber.19560891040
- [15] I. Correia, J. Costa Pessoa, M. T. Duarte, R. T. Henriques, M. F. M. Piedade, L.F. Veiros, F. Avecilla, N,N'-Ethylenebis(pyridoxylideneiminato) and N,N'-thylenebis(pyridoxylaminato): Synthesis, Characterization, Potentiometric, Spectroscopic, and DFT Studies of Their Vanadium(IV) and Vanadium(V) Complexes. *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10(9), 2301–2317. DOI:10.1002/chem.200305317
- [16] D. F. Evans, P. H. Missen, Water-soluble Schiff-base complexes of vanadyl(IV) and vanadium(III), *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1987**, 1279–1281. DOI:10.1039/DT9870001279
- [17] I. Correia, J. Costa Pessoa, L. F. Veiros, T. Jackusch, A. Dornyei, T. Kiss, M. M. C. A. Castro, C. F. G. C. Geraldés, 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. DOI:10.1002/ejic.200400481
- [18] I. Correia, A. Dornyei, T. Jakusch, F. Avecilla, T. Kiss, J. Costa Pessoa, Water-Soluble Sal₂en- and Reduced Sal₂en-Type Ligands: Study of Their Cu^{II} and Ni^{II} Complexes in the Solid State and in Solution, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 14, 2819–2830. DOI:10.1002/ejic.200600030
- [19] 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. DOI:10.1021/om400555u
- [20] Voronova Krisztina: Egyetemi doktori (PhD) értekezés, **2013**.
- [21] Bunda Szilvia, Szakdolgozat, Debrecen, Debreceni Egyetem, **2014**
- [22] A. D. McNaught, A. Wilkinson, *IUPAC Compendium of Chemical Technology*, Second Edition, (the “Gold Book”), Blackwell Scientific Publications, Oxford, **1997**, <https://goldbook.iupac.org>
- [23] C. J. Adams, M. Lusi, E. M. Mutambi, A. G. Orpen, Two-Step Mechanochemical Synthesis of Carbene Complexes of Palladium(II) and Platinum(II). *Cryst. Growth Des.*, **2017**, 17(6), 3151–3155. DOI:10.1021/acs.cgd.7b00106
- [24] W. Z. Zhang, X. B. Lu, Chiral Salen Complexes, in *Privileged Chiral Ligands and Catalysts*, (Q.-L. Zhou ed.), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2011**, 257–293.
- [25] B. M. Trost, C. Lee, in: I. Ojima (Ed.), *Catalytic Asymmetric Synthesis*, Wiley-VCH, New York, **2000**, 593.
- [26] C. J. Whiteoak, G. Salassa, A. W. Kleij, Recent Advances with π -Conjugated Salen Systems, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41, 622–631. DOI:10.1039/C1CS15170C

- [27] J. Hanson, Synthesis and Use of Jacobsen's Catalyst: Enantioselective Epoxidation in the Introductory Organic Laboratory, *J. Chem. Educ.* **2001**, 78, 9, 1266–1268. DOI:10.1021/ed078p1266
- [28] 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. Commun.*, **2011**, 14, 573–577. DOI:10.1016/j.inoche.2011.01.028
- [29] L. O. Nindakova, B. A. Shainyan, N. M. Badyrova, F. M. Lebed, Asymmetric Hydrogen-Transfer Hydrogenation on Rhodium(I) Complexes with New Optically Active Salen Ligands Derived from (4S,5S)-4,5-Bis(aminomethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolane, *Russ. J. Org. Chem.*, **2012**, 48, 59–63. DOI:10.1134/S1070428012010083
- [30] S. Meker, K. Margulis-Goshen, E. Weiss, S. Magdassi, E. Y. Tshuva, High antitumor activity of highly resistant salan-titanium(IV) complexes in nanoparticles: an identified active species, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51(42), 10515–10517. DOI:10.1002/anie.201205973
- [31] A. N. Marziale, D. Jantke, S. H. Faul, T. Reiner, E. Herdtweck, J. Eppinger, An efficient protocol for the palladium-catalysed Suzuki–Miyaura cross-coupling, *Green Chem.*, **2011**, 13(1), 169–177, DOI:10.1039/c0gc00522c
- [32] 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. DOI:10.1002/chin.201038089
- [33] 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(50), 4467–4470, DOI:10.1016/s0040-4039(00)91094-3
- [34] E. Negishi, Palladium- or nickel-catalyzed cross coupling. A New Selective Method for Carbon-Carbon Bond Formation, *Acc. Chem. Res.*, **1982**, 15, 340–348. DOI:10.1021/ar00083a001
- [35] R. F. Heck, Palladium-Catalyzed Vinylation of Organic Halides, *Organic reactions*, Wiley, New York, **1982**, 27, 345. DOI:10.1002/0471264180.or027.02
- [36] Y. Nakao, T. Hiyama, Silicon-based cross-coupling reaction: an environmentally benign version, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 4893–4901. DOI:10.1039/C1CS15122C
- [37] J. Gao, Y. G. Liu, Y. Zhou, R. A. Zingaro, Chiral Salicyl Diamines: Potent Anticancer Molecules. *ChemMedChem*, **2007**, 2(12), 1723–1729. DOI:10.1002/cmdc.200700049
- [38] T. Katsuki, Catalytic Asymmetric Oxidations Using Optically Active (Salen)manganese(III) Complexes as Catalysts, *Coord. Chem. Rev.*, **1995**, 140, 189–214. DOI:10.1016/0010-8545(94)01124-T
- [39] E. N. Jacobsen, F. Kakiuchi, R. G. Konsler, J. F. Larrow, M. Tokunaga, Enantioselective catalytic ring opening of epoxides with carboxylic acids. *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38(5), 773–776. DOI:10.1016/s0040-4039(96)02414-8

- [40] 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. DOI:10.1021/ja00163a052
- [41] A. Suzuki, Organoboron compounds in new synthetic reactions, *Pure Appl. Chem.*, **1985**, *57*, 1749–1758. DOI:10.1351/pac198557121749
- [42] N. Miyauchi, T. Yanagi, A. Suzuki, The Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Phenylboronic Acid with Haloarenes in the Presence of Bases, *Synth. Commun.*, **1981**, *11*, 513–519. DOI:10.1080/00397918108063618
- [43] T. Ishiyama, N. Miyauchi, A. Suzuki, Synthesis of Functionalized Organotin Compounds via Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Aryl or 1-Alkenyl Halides with 9-(ω -Stannylalkyl)-9-borabicyclo[3.3.1]nonanes, *Synlett*, **1991**, 687–688. DOI:10.1055/s-1991-34783
- [44] B. Jin, F. Gallou, J. Reilly, B. H. Lipshutz, ppm Pd-catalyzed, Cu-free Sonogashira couplings in water using commercially available catalyst precursors, *Chem. Sci.*, **2019**, *10*(12), 3481–3485. DOI:10.1039/C8SC05618H
- [45] J. Le Bras, J. Muzart, Pd-Catalyzed Intermolecular Dehydrogenative Heck Reactions of Five-Membered Heteroarenes, *Catalysts*, **2020**, *10*(5), 571. DOI:10.3390/catal10050571
- [46] D. Milstein, J. Stille, Mild, selective, general method of ketone synthesis from acid chlorides and organotin compounds catalyzed by palladium, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 1613–1618. DOI:10.1021/jo01324a006
- [47] J. Yoshida, K. Tamao, H. Yamamoto, T. Kakui, T. Uchida, M. Kumada, Organofluorosilicates in organic synthesis. 14. Carbon-carbon bond formation promoted by palladium salts, *Organometallics*, **1982**, *1*(3): 542–549, DOI:10.1021 / om00063a025
- [48] J. Zhou, G. C. Fu, Palladium-Catalyzed Negishi Cross-Coupling Reactions of Unactivated Alkyl Iodides, Bromides, Chlorides, and Tosylates, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 41, 12527–12530. DOI:10.1021/ja0363258
- [49] H. Miao, F. Wang, S. Zhou, G. Zhang, Y. Lia, Palladium-catalyzed Hiyama coupling reaction of arylsulfonyl hydrazides under oxygen, *Org. Biomol. Chem.*, **2015**, *13*, 4647–4651. DOI:10.1039/C5OB00139K
- [50] H. Veisi, D. Kordestani, S. Hemmati, A. R. Faraji, H. Veisi, Catalytic applications of an organosuperbase dendron grafted on mesoporous SBA-15 and a related palladium complex in Henry and Suzuki–Miyaura coupling reactions, *Tetrahedron Lett.*, **2014**, *55*(38), 5311–5314. DOI:10.1016/j.tetlet.2014.07.066
- [51] D. W. Old, J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, A Highly Active Catalyst for Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions: Room-Temperature Suzuki Couplings and Amination of Unactivated Aryl Chlorides, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*(37), 9722–9723. DOI:10.1021/ja992130h

- [52] M. Beller, H. Fischer, W. A. Herrmann, K. Ofele, C. Brossmer, Palladacyclen als effiziente Katalysatoren für Arylkupplungsreaktionen, *Angew. Chem.*, **1995**, *34*, 1848. DOI:10.1002/ange.19951071709
- [53] M. an der Heiden, H. Plenio, Homogeneous Catalysts Supported on Soluble Polymers: Biphasic Suzuki–Miyaura Coupling of Aryl Chlorides Using Phase-Tagged Palladium–Phosphine Catalysts. *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*(7), 1789–1797. DOI:10.1002/chem.200305562
- [54] N. E. Leadbeater, M. Marco, Ligand-Free Palladium Catalysis of the Suzuki Reaction in Water Using Microwave Heating, *Org. Lett.*, **2002**, *4*, 17, 2973–2976. DOI:10.1021/ol0263907
- [55] B. H. Lipshutz, A. R. Abela, Micellar Catalysis of Suzuki–Miyaura Cross-Couplings with Heteroaromatics in Water, *Org. Lett.*, **2008**, *10*, 5329–5332. DOI:10.1021/ol801712e
- [56] L. Henry, Formation synthétique d'alcools nitrés, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1895**, *120*, 1265–1268.
- [57] A. Dhakshinamoorthy, M. Opanasenko, J. Cejka, H. Garcia, Metal Organic Frameworks as Solid Catalysts in Condensation Reactions of Carbonyl Groups, *Adv. Synth. Catal.*, **2013**, *355*, 247–268. DOI:10.1002/adsc.201200618
- [58] M. N. Kopylovich, T. C. O. Mac Leod, K. T. Mahmudov, M. F. C. Guedes da Silva, A.J.L. Pombeiro, Zinc(II) ortho-hydroxyphenylhydrazo- β -diketonate complexes and their catalytic ability towards diastereoselective nitroaldol (Henry) reaction, *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 5352–5361. DOI:10.1039/C0DT01457E
- [59] M. Shibasaki, M. Kanai, S. Matsunaga, N. Kumagai, Multimetallc Multifunctional Catalysts for Asymmetric Reactions: Bifunctional Molecular Catalysis (ed. T. Ikariya, M. Shibasaki), Topics in Organometallic Chemistry, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, **2011**, *37*, 1.
- [60] H. Sasai, T. Suzuki, S. Arai, T. Arai, M. Shibasaki, Basic character of rare earth metal alkoxides. Utilization in catalytic carbon-carbon bond-forming reactions and catalytic asymmetric nitroaldol reactions, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 4418–4420. DOI:10.1021/ja00037a068
- [61] A. G. Doyle, E. N. Jacobsen, Small-Molecule H-Bond Donors in Asymmetric Catalysis, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 5713–5743. DOI:10.1021/cr068373r
- [62] M. D. Jones, C. J. Cooper, M. F. Mahon, P. R. Raithby, D. Apperley, J. Wolowska, D. Collison, Cu(II) homogeneous and heterogeneous catalysts for the asymmetric Henry reaction, *J. Mol. Catal. A Chem.*, **2010**, *325*, 8–14. DOI:10.1016/j.molcata.2010.03.013
- [63] T. Nitabaru, A. Nojiri, M. Kobayashi, N. Kumagai, M. Shibasaki, anti-Selective Catalytic Asymmetric Nitroaldol Reaction via a Heterobimetallic Heterogeneous Catalyst, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13860–13869. DOI:10.1021/ja905885z

- [64] A. Karmakar, M. F. C. Guedes da Silva, A. J. L. Pombeiro, Zinc metal–organic frameworks: efficient catalysts for the diastereoselective Henry reaction and transesterification, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 7795–7810. DOI:10.1039/C4DT00219A
- [65] T. Kehat, M. Portnoy, Polymer-supported proline-decorated dendrons: dendritic effect in asymmetric aldol reaction, *Chem. Commun.*, **2007**, 2823–2825. DOI:10.1039/B703016A
- [66] A. Bulut, A. Aslan, Ö. Dogan, Catalytic Asymmetric Nitroaldol (Henry) Reaction with a Zinc-Fam Catalyst, *J. Org. Chem.*, **2008**, 73, 7373–7375. DOI:10.1021/jo8010073
- [67] A. Zulauf, M. Mellah, E. Schulz, New Chiral Thiophene–Salen Chromium Complexes for the Asymmetric Henry Reaction, *J. Org. Chem.*, **2009**, 74, 2242–2245. DOI:10.1021/jo802769y
- [68] H. Sasai, T. Suzuki, N. Itoh, M. Shibasaki, Catalytic asymmetric nitroaldol reactions. A new practical method for the preparation of the optically active lanthanum complex, *Tetrahedron Lett.*, **1993**, 34(5), 851–854. DOI:10.1016/0040-4039(93)89030-T
- [69] Y. Kogami, T. Nakajima, T. Ikeno, T. Yamada, Enantioselective Henry Reaction Catalyzed by Salen-Cobalt Complexes, *Synthesis*, **2004**, 1947–1950. DOI:10.1055/s-2004-829157
- [70] D. A. Evans, M. Rueping, H. W. Lam, J. T. Shaw, C. W. Downey, A New Copper Acetate-Bis(oxazoline)-Catalyzed, Enantioselective Henry Reaction, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 12692–12693. DOI:10.1021/ja0373871
- [71] G. Henrici-Olivé, S. Olivé, A Palladium(II) Complex as Hydrogenase Model, *Angew. Chem.*, **1974**, 13, 549–550. DOI:10.1002/anie.197405491
- [72] A. Dewan, Highly efficient and inexpensive Palladium-salen complex for room temperature Suzuki–Miyaura reaction, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2014**, 35, 1855–1858. DOI:10.5012/bkcs.2014.35.6.1855
- [73] 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. Commun.*, **2011**, 14, 573–577. DOI:10.1016/j.inoche.2011.01.028
- [74] 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(3), 631–636. DOI:10.1016/j.tet.2009.11.072
- [75] Y. Liu, N. Gu, P. Liu, X. Ma, Y. Liu, J. Xie, B. Dai, Water-soluble salen–Pd complex as an efficient catalyst for Suzuki–Miyaura reaction of sterically hindered substrates in pure water, *Tetrahedron*, **2015**, 71, 7985–7989. DOI:10.1016/j.tet.2015.08.070
- [76] N. Gu, Y. Liu, P. Liu, X. Ma, L. Yan, B. Dai, Synthesis of Terphenyl Derivatives by Pd-Catalyzed Suzuki–Miyaura Reaction of Dibromobenzene Using 2N2O–Salen as

a Ligand in Aqueous Solution, *Chin. J. Chem.*, **2005**, 33(10), 1189–1193. DOI:10.1002/cjoc.201500446

[77] N. Shahnaz, A. Puzari, B. Paul, P. Das, Activation of aryl chlorides in water for Suzuki coupling with a hydrophilic salen-Pd (II) catalyst, *Catal. Commun.*, **2016**, 86, 55–58. DOI:10.1016/j.catcom.2016.08.010

[78] E. B. Landstrom, S. Handa, D. H. Aue, F. Gallou, B. H. Lipshutz, EvanPhos: a ligand for ppm level Pd-catalyzed Suzuki–Miyaura couplings in either organic solvent or water, *Green Chem.*, **2018**, 20(15), 3436–3443. DOI:10.1039/c8gc01356j

[79] R. Fareghi-Alamdari, M. Golestanzadeh, O. Bagheri, An efficient and recoverable palladium organocatalyst for Suzuki reaction in aqueous media. *Appl. Organomet. Chem.*, **2016**, 31(9), e3698. DOI:10.1002/aoc.3698

[80] S. Mouri, Z. Chen, S. Matsunaga, M. Shibasaki, Direct catalytic asymmetric aldol reaction of β -keto esters with formaldehyde promoted by a dinuclear Ni₂-Schiff base complex, *Chem. Commun.*, **2009**, 5138–5140. DOI:10.1039/B912380F

[81] N. E. Shepherd, H. Tanabe, Y. Xu, S. Matsunaga, M. Shibasaki, Direct Catalytic Asymmetric Vinylogous Mannich-Type and Michael Reactions of an α,β -Unsaturated γ -Butyrolactam under Dinuclear Nickel Catalysis, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 3666–3667. DOI:10.1021/ja1002636

[82] L. Guo, W. Srimontree, C. Zhu, B. Maity, X. Liu, L. Cavallo, M. Rueping, Nickel-catalyzed Suzuki–Miyaura cross-couplings of aldehydes. *Nat. Commun.*, **2019**, 10, 1957–1963. DOI:10.1038/s41467-019-09766-x

[83] J. Mao, J. Guo, F. Fang, S. J. Ji, Highly efficient copper(0)-catalyzed Suzuki–Miyaura cross-coupling reactions in reusable PEG-400, *Tetrahedron*, **2008**, 64(18), 3905–3911. DOI:10.1016/j.tet.2008.02.068

[84] M. Yamada, S. Ochi, H. Suzuki, A. Hisazumi, S. Kuroda, I. Shimao, K. Araki, Catalytic activities of nickel (II) complexes of a salen analog, [Ni(babp)], in epoxidation of olefins, *J. Mol. Catal.*, **1994**, 87, 195–202. DOI:10.1016/0304-5102(93)e0245-c

[85] S. Belaid, S. Djebbar, O. Benali-Baitich, M. Khan, G. Bouet, Complex formation between manganese(II), cobalt(II), nickel(II), copper(II) and a series of new ligands derived from N,N'-O-phenylenebis(salicylideneimine), *Comptes Rendus Chimie*, **2007**, 10(7), 568–572. DOI:10.1016/j.crci.2006.09.012

[86] S. Belaid, A. Landreau, S. Djebbar, O. Benali-Baitich, M. A. Khan, G. Bouet, Synthesis, characterisation and antifungal activity of a series of Cobalt(II) and Nickel(II) complexes with ligands derived from reduced N, N'-o-Phenylenebis(Salicylideneimine), *Transit. Met. Chem.*, **2008**, 33(4), 511–516. DOI:10.1007/s11243-008-9073-z

[87] A. Bhattacharjee, S. Dey, P. Roy, Synthesis, characterization and catalytic properties of dinuclear complexes of copper(II) and nickel(II): Oxidation of cyclohexane, toluene and cyclopentane, *Inorg. Chim. Acta.*, **2019**, 490, 93–103. DOI:10.1016/j.ica.2019.03.005

- [88] M. Botsivali, D. F. Evans, P. H. Missen, M. W. Upton, Studies on singlet oxygen in aqueous solution. Part 2. Water-soluble square-planar nickel complexes as quenchers. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1985**, 6, 1147–1149. DOI:10.1039/dt9850001147
- [89] Y. Wang, Z. Wu, L. Wang, Z. Li, X. Zhou, A Simple and Efficient Catalytic System for N-Arylation of Imidazoles in Water, *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15(36), 8971–8974. DOI:10.1002/chem.200901232
- [90] Y. Shi, Z. Mao, Q. Xue, C. Zhu, H. Hu, Y. Cheng, Crystal structures of chiral mono- and dinuclear salen–Cu(II) complexes and the application to catalytic asymmetric Henry reaction, *Inorg. Chem. Commun.*, **2012**, 20, 259–262. DOI:10.1016/j.inoche.2012.03.020
- [91] M. Sutradhar, M. F. C. Guedes da Silva, A. J. L. Pombeiro, A new cyclic binuclear Ni(II) complex as a catalyst towards nitroaldol (Henry) reaction, *Catal. Commun.*, **2014**, 57, 103–106. DOI:10.1016/j.catcom.2014.08.013
- [92] A. G. Mahmoud, L. M. D. R. S. Martins, M. F. C. Guedes da Silva, A. J. L. Pombeiro, Hydrosoluble Complexes Bearing Tris(pyrazolyl)methane Sulfonate Ligand: Synthesis, Characterization and Catalytic Activity for Henry Reaction, *Catalysts*, **2019**, 9(7), 611. DOI:10.3390/catal9070611
- [93] S. Hazra, A. Karmakar, M. F. C. Guedes da Silva, L. Dlháň, R. Boča, A. J. L. Pombeiro, Sulfonated Schiff base dinuclear and polymeric copper(II) complexes: crystal structures, magnetic properties and catalytic application in Henry reaction, *New J. Chem.*, **2015**, 39(5), 3424–3434. DOI:10.1039/c5nj00330j
- [94] C. Baleizao, H. Garcia, Chiral salen complexes: an overview to recoverable and reusable homogeneous and heterogeneous catalysts, *Chem. Rev.*, **2006**, 106(9), 3987–4043. DOI:10.1021/cr050973n
- [95] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Cryst.* **2009**, 42, 339–341. DOI:10.1107/S0021889808042726.
- [96] L. J. Farrugia, WinGX and ORTEP for Windows: an update. *J. Appl. Cryst.* **2012**, 45, 849–854. DOI:10.1107/S0021889812029111.
- [97] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, SIR92 - a program for automatic solution of crystal structures by direct methods. *J. Appl. Cryst.* **1994**, 27, 435–436. DOI:10.1107/S002188989400021X
- [98] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, R. Spagna, R. SIR97: a new tool for crystal structure determination and refinement, *J. Appl. Cryst.* **1999**, 32, 115–119. DOI:10.1107/S0021889898007717
- [99] G. M. Sheldrick, SHELXT—Integrated space-group and crystal-structure determination, *Acta Cryst.* **2015**, A71, 3–8. DOI:10.1107/S2053273314026370.

- [100] G. M. Sheldrick, Crystal structure refinement with SHELXL, *Acta Cryst.* **2015**, C71, 3–8. DOI:10.1107/S2053229614024218.
- [101] A. L. Spek, checkCIF validation ALERTS: what they mean and how to respond, *Acta Cryst.* **2020**, E76, 1–11. DOI: 10.1107/S2056989019016244.
- [102] C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. J. Taylor, V. D. Streek, P. A. Wood, Mercury CSD 2.0—New features for the visualization and investigation of crystal structures, *J. Appl. Cryst.* **2008**, 41, 466–470. DOI:10.1107/S0021889807067908.
- [103] A. Rockenbauer, L. Korecz, Automatic computer simulations of ESR spectra, *Appl. Magn. Reson.* **1996**, 10(1), 29–43. DOI:10.1007/BF03163097
- [104] P. Schosseler, T. Wacker, A. Schweiger, Pulsed ELDOR detected NMR, *Chem. Phys. Lett.*, **1994**, 224(3), 319–324. DOI:10.1016/0009-2614(94)00548-6
- [105] S. Stoll, A. Schweiger, EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR, *J. Magn. Reson.*, **2006**, 178(1), 42–55. DOI:10.1016/j.jmr.2005.08.013
- [106] G. Gran, Determination of the equivalence point in potentiometric titrations. Part II, *Analyst*, **1952**, 77, 661–671. DOI:10.1039/AN9527700661
- [107] H. M. Irving, M. G. Miles, L. D. Pettit, A study of some problems in determining the stoichiometric proton dissociation constants of complexes by potentiometric titrations using a glass electrode, *Anal. Chim. Acta*, **1967**, 38, 475–488. DOI:10.1016/S0003-2670(01)80616-4
- [108] P. Gans, A. Sabatini, A. Vacca, SUPERQUAD: an improved general program for computation of formation constants from potentiometric data, *J. Chem. Soc., Dalton trans.*, **1985**, 1195–1200. DOI:10.1039/DT9850001195
- [109] L. Zékány, I. Nagypál, Computational Methods for the Determination of Formation Constants. Leggett D. J. (Ed), Plenum Press, New York, **1985**, 291–299.
- [110] Puigdomenech, HYDRA (Hydrochemical Equilibrium- Constant Database) and MEDUSA (Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms) Programs, Royal Institute of Technology, Sweden, <http://www.ke-mi.kth.se/medusa>, **2004**.
- [111] Sz. Bunda, N. V. May, D. Bonczidai-Kelemen, A. Udvardy, H. Y. V. Ching, K. Nys, M. Samanipour, S. Van Doorslaer, F. Joó, N. Lihi, Copper(II) Complexes of Sulfonated Salan Ligands: Thermodynamic and Spectroscopic Features and Applications for Catalysis of the Henry Reaction, *Inorg. Chem.* **2021**, 60, 11259–11272 DOI:10.1021/acs.inorgchem.1c01264
- [112] S.F. Gheller, T.W. Hambley, M.R. Snow, K.S. Murray, A.G. Wedd: Variable deprotonation of an aromatic amino ligand by molybdenum(VI). Crystal and molecular structure of mer-bis[2,2'-(1,2-phenylenebis(iminomethylene))-bis(phenolato(3-))]molybdenum(VI), *Aust. J. Chem.*, **1984**, 37, 911–9. DOI:10.1071/CH9840911
- [113] Homolya Levente, Diplomamunka, Debrecen, Debreceni Egyetem, **2016**

- [114] Bunda Szilvia, Diplomamunka, Debrecen, Debreceni Egyetem, **2017**
- [115] Á. Katho, A. C. Benyei, F. Joo, M. Sagi, Formation and solid state structures of highly crystalline guanidinium salts of sulfonated tertiary phosphanes, *Adv. Synth. Catal.*, **2002**, 344, 278–282. DOI:10.1002/1615-4169(200206)344:3/4<278::AID-ADSC278>3.0.CO;2-C
- [116] N. Lihi, S. Bunda, A. Udvardy, F. Joó, Coordination chemistry and catalytic applications of Pd(II)–, and Ni(II)–sulfosalan complexes in aqueous media, *J. Inorg. Biochem.*, **2020**, 203, 110945. DOI:10.1016/j.jinorgbio.2019.110945
- [117] L. I. Elding, Palladium(II) Halide Complexes. III. Acid Hydrolyses and Halide Anations of cis- and trans-Dichlorodiaquapalladium (II) and – Dibromodiaquapalladium (II), *Inorg. Chim. Acta.*, **1973**, 7, 581–588. DOI:10.1016/S0020-1693(00)94890-4
- [118] Sz. Bunda, K. Voronova, Á. Kathó, A. Udvardy, F. Joó, Palladium (II)–Salan Complexes as Catalysts for Suzuki–Miyaura C–C Cross-Coupling in Water and Air. Effect of the Various Bridging Units within the Diamine Moieties on the Catalytic Performance, *Molecules*, **2020**, 25(17), 3993. DOI:10.3390/molecules25173993
- [119] Sz. Bunda, A. Udvardy, K. Voronova, F. Joó, Organic Solvent-Free, Pd(II)–Salan Complex-Catalyzed Synthesis of Biaryls via Suzuki–Miyaura Cross-Coupling in Water and Air, *J. Org. Chem.*, **2018**, 83(24), 15486–15492. DOI:10.1021/acs.joc.8b02340
- [120] V. Cadierno, J. Francos, J. Gimeno, N. Nebra, Ruthenium-catalyzed reduction of allylic alcohols: An efficient isomerization/transfer hydrogenation tandem process, *Chem. Commun.*, **2007**, 2536–2538. DOI:10.1039/B618573H
- [121] S. Noël, F. Perez, J. T. Pedersen, B. Alies, S. Ladeira, S. Sayen, E. Guillon, E. Gras, C. Hureau, A new water-soluble Cu(II) chelator that retrieves Cu from Cu(amyloid- β) species, stops associated ROS production and prevents Cu(II)-induced A β aggregation, *J. Inorg. Biochem.*, **2012**, 117, 322–325. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2012.05.016>.
- [122] T. Storr, M. Merkel, G. X. Song-Zhao, L. E. Scott, D. E. Green, M. L. Bowen, K. H. Thompson, B. O. Patrick, H. J. Schugar, C. Orvig, Synthesis, Characterization, and Metal Coordinating Ability of Multifunctional Carbohydrate-Containing Compounds for Alzheimer's Therapy, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129(23), 7453–7463 DOI: 10.1021/ja068965r.
- [123] L. Alkan, S. T. Astley, Preparation Of A Chiral Cu(II)-Schiff Base Complex And Application For Asymmetric Catalysis, *Karaelmas Fen ve Müh. Derg.* **2018**, 8(1):151-155. DOI:10.7212/ZKUFD.V8I1.921

Saját publikációk jegyzéke

[1] **Szilvia Bunda**, Antal Udvardy, Krisztina Voronova, Ferenc Joó: Organic Solvent-Free, Pd(II)-Salan Complex-Catalyzed Synthesis of Biaryls via Suzuki–Miyaura Cross-Coupling in Water and Air.

J. Org. Chem. **2018**, *83*, 15486-15492

DOI: 10.1021/acs.joc.8b02340

IF: 4.805, Q1

[2] Norbert Lihi, **Szilvia Bunda**, Antal Udvardy, Ferenc Joó: Coordination chemistry and catalytic applications of Pd(II)-, and Ni(II)-sulfosalan complexes in aqueous media.

J. Inorg. Biochem. **2020**, 203 1-7

DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2019.110945

IF: 3.224, Q2

[3] Réka Gombos, **Szilvia Bunda**, Brigitta Nagyházi, Ferenc Joó: Homogeneous catalytic hydrogenation of lipids in aqueous dispersions and bacterial cell membranes with an efficient water-soluble Pd(II)-sulfosalan catalyst, Na₂[Pd(HSS)].

Catal. Commun., **2020**, 147, 106153.

DOI:10.1016/j.catcom.2020.106153

IF: 3.612, Q1

[4] **Szilvia Bunda**, Krisztina Voronova, Ágnes Kathó, Antal Udvardy, Ferenc Joó: Palladium (II)-Salan Complexes as Catalysts for Suzuki-Miyaura C-C Cross-Coupling in Water and Air. Effect of the Various Bridging Units within the Diamine Moieties on the Catalytic Performance.

Molecules, **2020**, 25, 3993.

DOI: 10.3390/molecules25173993

IF: 3.267, Q1

[5] Mihály Purgel, Péter Pál Fehér, Álex Kálmán Balogh, **Szilvia Bunda**, Ferenc Joó: Water-mediated formation of hydride derivatives from flexible Pd-salan complexes: A DFT study.

Mol. Catal., **2021**, 500, 111331.

DOI: 10.1016/j.mcat.2020.111331

IF: 3.387, Q1

[6] **Szilvia Bunda**, Nóra Veronika May, Dóra Bonczidai-Kelemen, Antal Udvardy, H. Y. Vincent Ching, Kevin Nys, Mohammad Samanipour, Sabine Van Doorslaer, Ferenc Joó, Norbert Lihi: Copper(II) Complexes of Sulfonated Salan Ligands: Thermodynamic and Spectroscopic Features and Applications for Catalysis of the Henry Reaction,

Inorg. Chem. **2021**, 60, 11259–11272

DOI:10.1021/acs.inorgchem.1c01264

IF: 5.165, Q1

Függelék



1949

Vízoldható tetrahidroszalén komplexek előállítása és egyes katalitikus sajátságai

Egyetemi doktori (PhD) értekezés

Bunda Szilvia

Témavezető: Prof. Dr. Joó Ferenc

DEBRECENI EGYETEM

Természettudományi és Informatikai Doktori Tanács

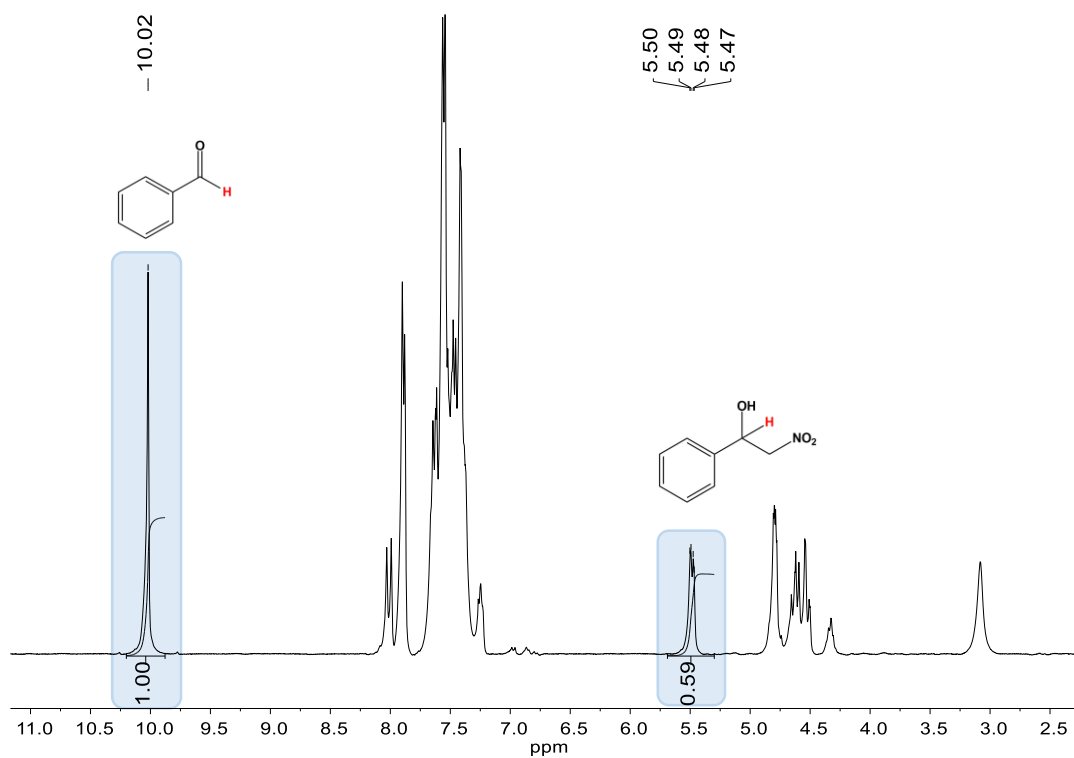
Kémia Tudományok Doktori Iskola

Debrecen, 2022

Tartalomjegyzék

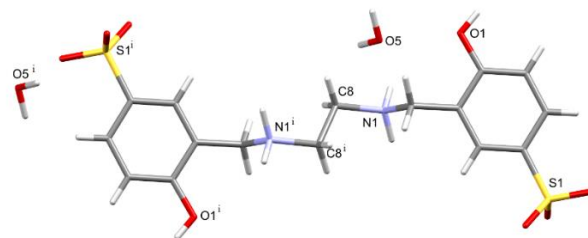
F1. ábra: Henry-reakció elemzése ^1H -NMR spektroszkópia alkalmazásával	4
F2. ábra: A $\text{HSS} \times 2\text{H}_2\text{O}$ molekulaszervezete.....	5
F3. ábra: A $\text{HSS} \times 2\text{H}_2\text{O}$ hosszútávú elrendeződése	5
F4. ábra: A $\text{HSS} \times 2\text{H}_2\text{O}$ por diffraktogramja.....	5
F5. ábra: A PrHSS molekulaszervezete	6
F6. ábra: A $\text{PrHSS} \times 5,5\text{H}_2\text{O}$ hosszútávú elrendeződése.....	6
F7. ábra: A BuHSS molekulaszervezete.	6
F8. ábra: A BuHSS számolt por diffraktogramja.....	7
F9. ábra: A BuHSS hosszútávú elrendeződése	7
F10. ábra: A <i>transz</i> - CyHSS molekulaszervezete.....	8
F11. ábra: A <i>transz</i> - $\text{CyHSS} \times 7\text{H}_2\text{O}$ hosszútávú elrendeződése.....	8
F12. ábra: A <i>cisz</i> - CyHSS molekulaszervezete.....	9
F13. ábra: A <i>cisz</i> - $\text{CyHSS} \times 6\text{H}_2\text{O}$ hosszútávú elrendeződése.....	9
F14. ábra: A dPhHSS molekulaszervezete	10
F15. ábra: A $\text{dPhHSS} \times \text{H}_2\text{O} \times \text{dmsO}$ hosszútávú elrendeződése	10
S1. táblázat: A szulfonált szalánok kristálytani adatai I.	11
S2. táblázat: A szulfonált szalánok kristálytani adatai II.....	12
F16. ábra: A PrHSS ligandum $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektrumai a pH függvényében	13
F16. ábra: A BuHSS ligandum $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektrumai a pH függvényében	13
F18. ábra: A $\text{Pd(II)}:\text{PrHSS} = 1:1$ rendszerben képződött komplexek eloszlása a pH függvényében.....	14
F19. ábra: A $\text{Pd(II)}:\text{BuHSS} = 1:1$ rendszerben képződött komplexek eloszlása a pH függvényében	14
F20. ábra: A $[\text{Pd}(\text{PrHSS})]^{-2}$ és a $[\text{Pd}(\text{BuHSS})]^{-2}$ molekulaszervezete	15
S3. táblázat: A Pd(II) -szulfoszalán típusú vegyületek kristálytani adatai	16

F21. ábra: Az Pd(dPhHSS) oldatából kiváló kristály szerkezete	17
F22. ábra: A Pd(dPhHSS) komplexet tartalmazó kristály hosszútávú elrendeződése	17
S4. táblázat: A Pd(dPhHSS) komplexet tartalmazó vegyület kristálytani adatai	18
F23. ábra: A Cu(II):PrHSS = 1:1 rendszerben képződött komplexek eloszlása a pH függvényében	19
F24. ábra: A Cu(II):BuHSS = 1:1 rendszerben képződött komplexek eloszlása a pH függvényében	19
F25. ábra: A Cu(II):cisz-CyHSS = 1:1 rendszerben képződött komplexek eloszlása a pH függvényében	20
F26. ábra: A Cu(II):transz-CyHSS = 1:1 rendszerben képződött komplexek eloszlása a pH függvényében	20
F27. ábra: A Cu(II):dPhHSS = 1:1 rendszerben képződött komplexek eloszlása a pH függvényében	21
F28. ábra: A [Cu(PrHSS)]⁻² molekulaszerkezete	21
F29. ábra: A K₂[Cu(PrHSS)]×3H₂O hosszútávú elrendeződése “b” irányban	22
F30. ábra: A K₂[Cu(PrHSS)]×3H₂O hosszútávú elrendeződése “c” irányban	22
S5. táblázat: A K₂[Cu(PrHSS)]×3H₂O komplexet tartalmazó vegyület kristálytani adatai	23
S6. táblázat: A Cu(II) -szulfoszalán komplexek vizes oldatban kapott ESR-paraméterei	24

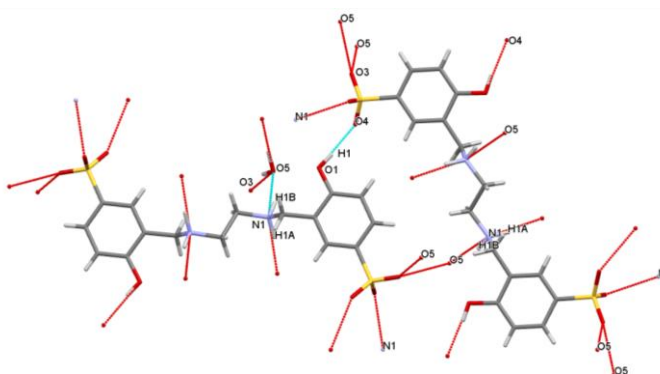


F1. ábra: Henry-reakció elemzése ^1H -NMR spektroszkópia (CDCl_3 , 360 MHz) alkalmazásával

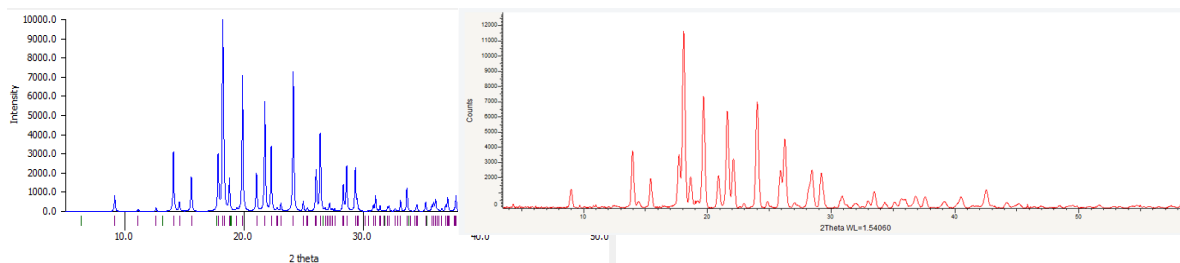
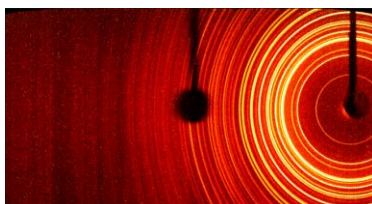
Reakciókörülmények: 5 mol% $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{dPhHSS})]$; $5,0 \cdot 10^{-4}$ mol benzaldehid; $2,5 \cdot 10^{-4}$ mol nitrometán; $V_{\text{viz}} = 2$ ml; $T = 75$ °C; $t = 19$ h.



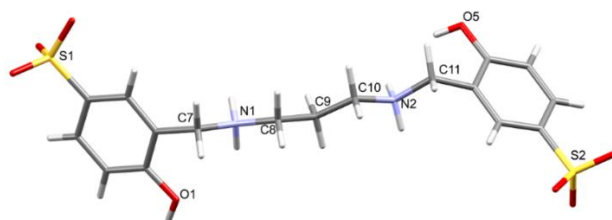
F2. ábra: A $\text{HSS} \times 2\text{H}_2\text{O}$ molekulaszerkezete (Szimmetria operátorok: (i) $-x, 1-y, -z$).



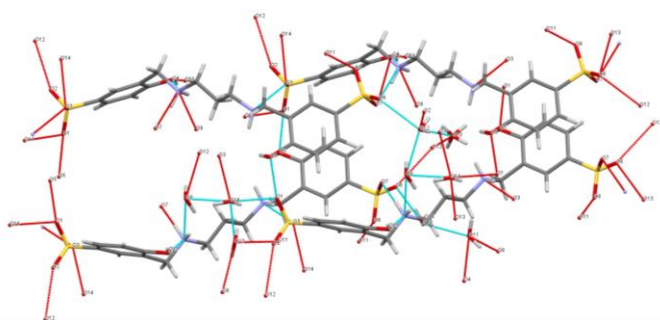
F3. ábra: A $\text{HSS} \times 2\text{H}_2\text{O}$ hosszútávú elrendeződése válogatott hidrogénkötésekkel



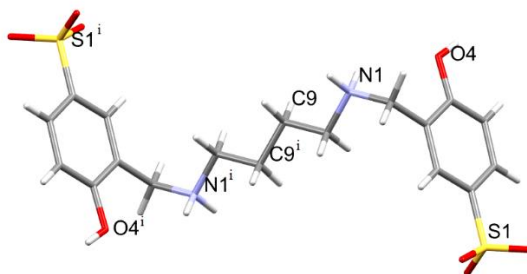
F4. ábra: A $\text{HSS} \times 2\text{H}_2\text{O}$ számolt (bal oldali ábra) és mért (jobb oldali) por diffraktogramja



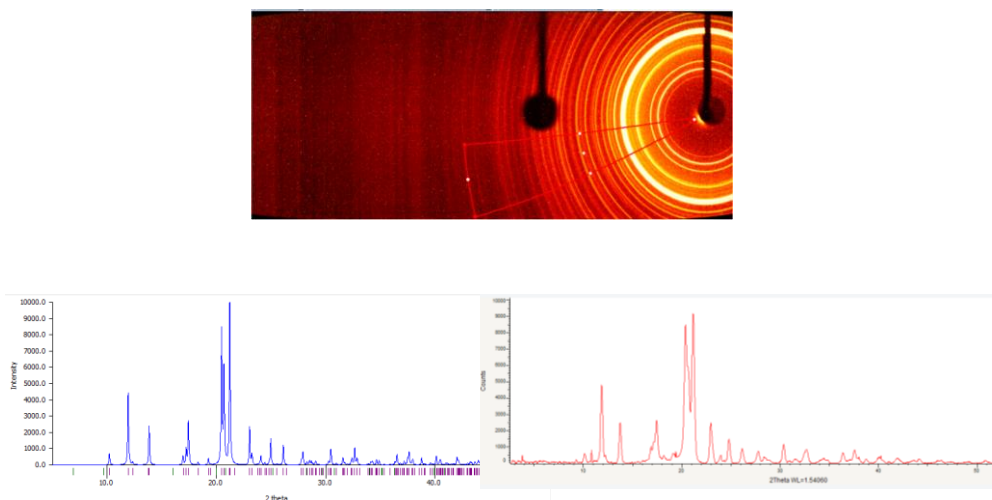
F5. ábra: A PrHSS molekulaszerkezete (A vízmolekulákat nem tüntettem fel.)



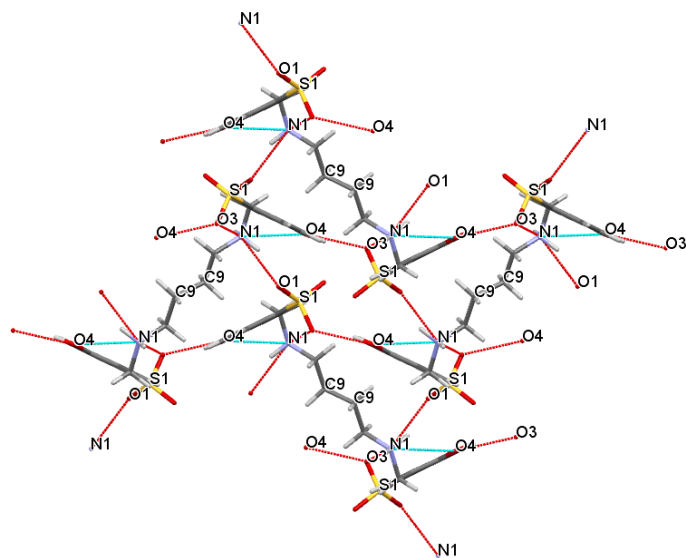
F6. ábra: A PrHSS $\times 5,5\text{H}_2\text{O}$ hosszútávú elrendeződése válogatott hidrogénkötésekkel



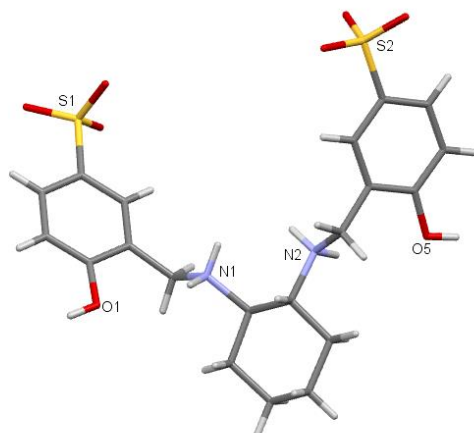
F7. ábra: A BuHSS molekulaszerkezete (Szimmetria operator: $-x, 1-y, -z$)



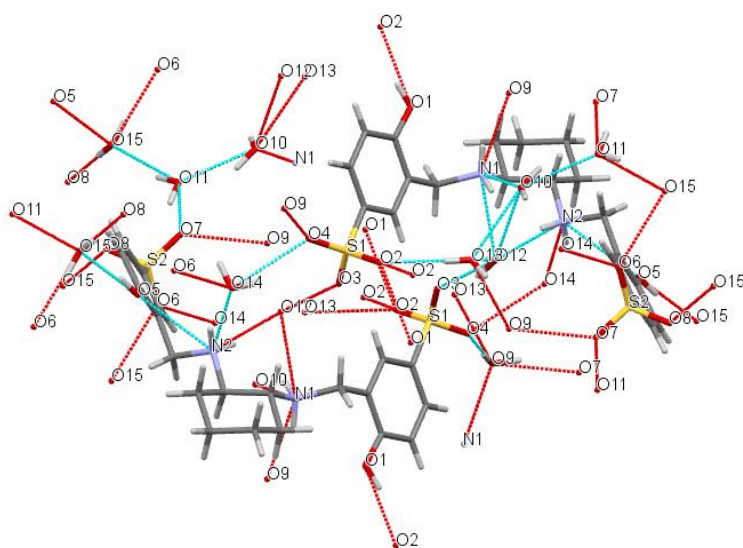
F8. ábra: A BuHSS számolt (bal oldali ábra) és mért (jobb oldali) por diffraktogramja



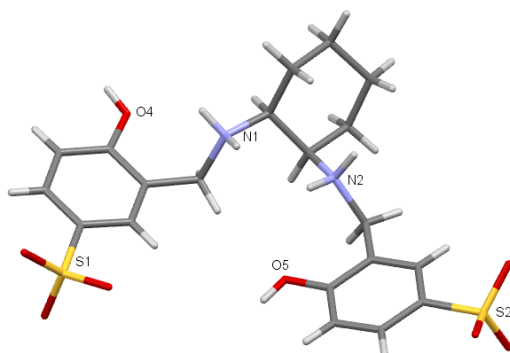
F9. ábra: A BuHSS hosszútávú elrendeződése válogatott hidrogénkötésekkel



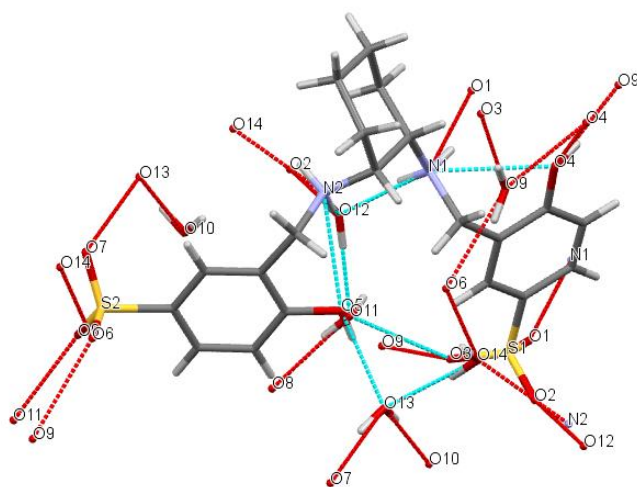
F10. ábra: A *trans*-CyHSS molekulaszervezete
(A vízmolekulákat nem tüntettem fel.)



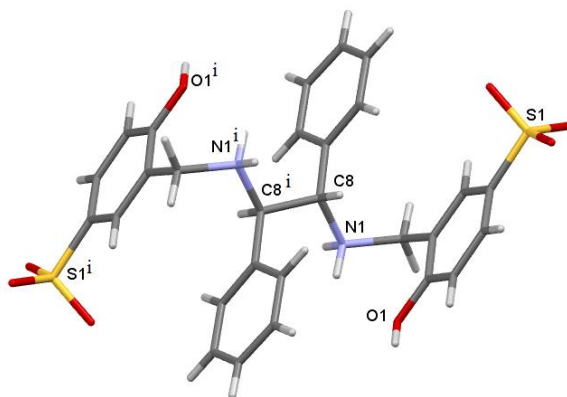
F11. ábra: A *trans*-CyHSS·7H₂O hosszútávú elrendeződése válogatott hidrogénkötésekkel



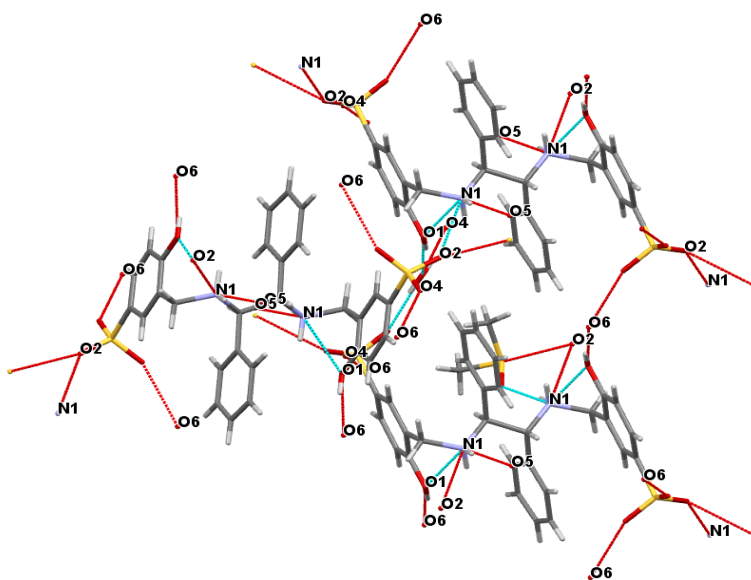
F12. ábra: A *cis*-CyHSS molekulaszerkezete
(A vízmolekulákat nem tüntettem fel.)



F13. ábra: A *cis*-CyHSS×6H₂O hosszútávú elrendeződése válogatott hidrogénkötésekkel



F14. ábra: A dPhHSS molekulaszerkezete
 (A dmso és a vízmolekulákat nem tüntettem fel.)
 (Szimmetria operator: (i) 1–x,1–y,1–z)



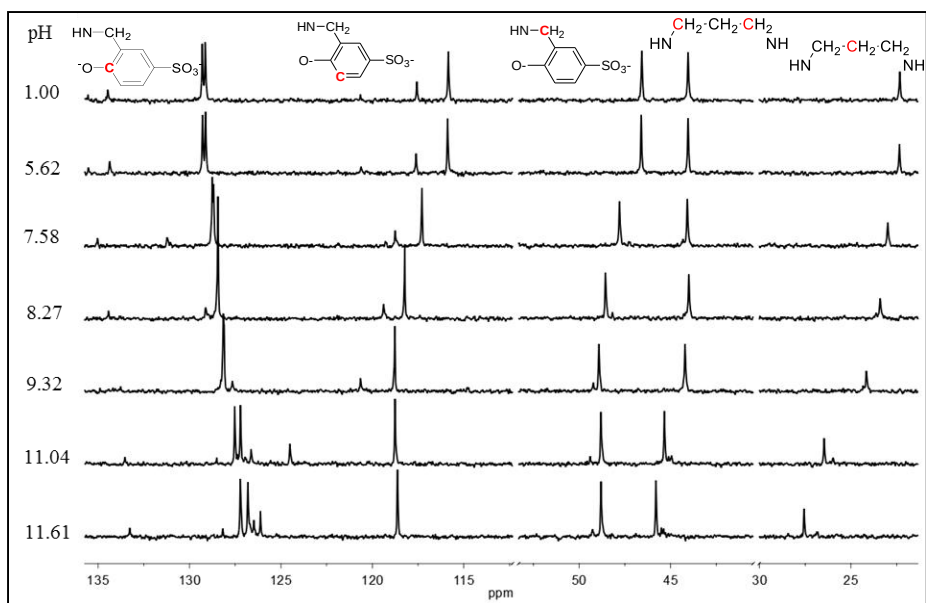
F15. ábra: A dPhHSS·H₂O·dmso hosszútávú elrendeződése válogatott hidrogénkötésekkel

S1. táblázat: A szulfonált szalánok kristálytani adatai I.

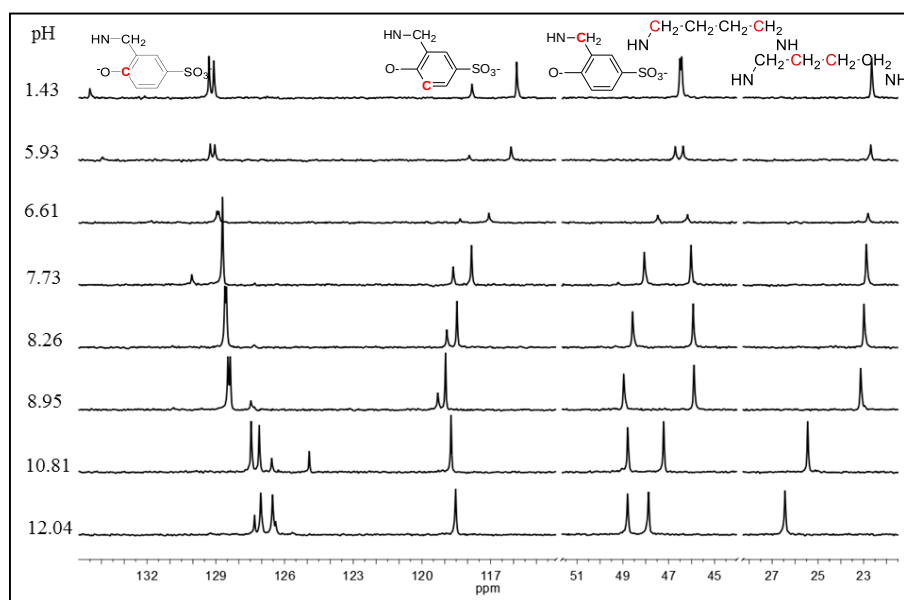
	HSS×H₂O	PrHSS×5,5H₂O	BuHSS	dPhHSS
Chemical formula	C ₁₆ H ₂₀ N ₂ O ₈ S ₂ , 2H ₂ O	2(C ₁₇ H ₂₂ N ₂ O ₈ S ₂), 11(H ₂ O)	C ₁₈ H ₂₄ N ₂ O ₈ S ₂	C ₂₈ H ₂₈ N ₂ O ₈ S ₂ ·2(C ₂ H ₆ OS), 2(H ₂ O)·
<i>T</i> [K]	295.15	150	150	297
λ [Å]	MoK α (λ = 0.71073)	MoK α (λ = 0.71073)	MoK α (λ = 0.71073)	CuK α (λ = 1.54178)
Crystal system	monoclinic	orthorhombic	monoclinic	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>F</i> dd2	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Crystal habit, colour	block, colourless	block, colourless	block, colourless	block, colourless
<i>a</i> [Å]	10.1586(16)	23.3049(19)	9.0322(7)	10.0166(3)
<i>b</i> [Å]	14.056(2)	37.284(3)	12.7728(8)	10.3136(3)
<i>c</i> [Å]	7.3816(10)	11.6424(9)	9.4938(7)	17.4524(5)
α [°]	90	90	90	90
β [°]	107.615(6)		106.576(3)	98.804(2)
γ [°]	90		90	90
<i>V</i> [Å ³]	1004.6(3)	10116.2(14)	1049.75(13)	1781.72(9)
<i>Z</i>	2	8	2	2
Total reflns.	2043	15959	25254	12293
Unique reflns.	2043 [Merged]	4521 [R _{int} = 0.069]	2041 [R _{int} = 0.093]	3474 [R _{int} = 0.0627]
Data/restraints/parameters	2043/0/159	4521/1/333	2041/0/137	3474/0/232
Final R indices [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]	0.0713	0.0799	0.0479	0.0548
R indices (all data, wR(<i>F</i> ²))	0.1969	0.2299	0.1460	0.1545
Goodness of fit (GOF) on <i>F</i> ²	1.047	1.055	1.109	1.047
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$ [eÅ ⁻³]	0.68/−0.54	1.84/−0.51	0.51/−0.31	0.50/−0.45
CCDC	2020275	2020276	2020277	2020278

S2. táblázat: A szulfonált szalánok kristálytani adatai II.

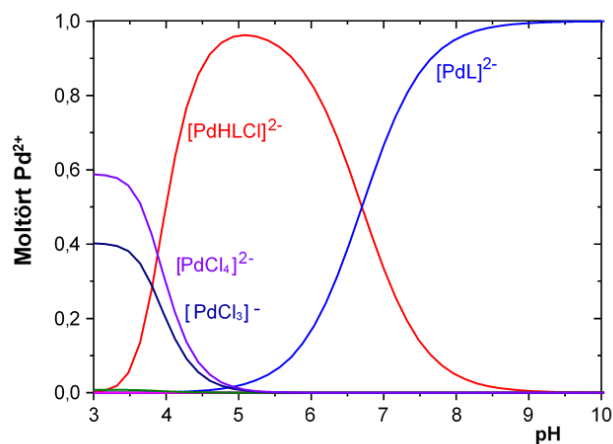
	<i>transz</i> (±)-CyHSS	<i>cisz</i> -CyHSS	CyHSS
Chemical formula	C ₂₀ H ₂₆ N ₂ O ₈ S ₂ , 7H ₂ O	C ₂₀ H ₃₆ N ₂ O ₈ S ₂ , 6H ₂ O	C ₂₀ H ₂₆ N ₂ O ₈ S ₂ , 2H ₂ O
<i>T</i> [K]	193.15	298.15	295.17
λ [Å]	MoK α (λ = 0.71073)	MoK α (λ = 0.71073)	CuK α (λ = 1.54178)
Crystal system	triclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	<i>P</i> -1	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Crystal habit, colour	colorless, plate	block, colourless	block, colourless
<i>a</i> [Å]	8.4773(5)	34.475(2)	18.1286(19)
<i>b</i> [Å]	9.8170(7)	8.2430(6)	8.7933(9)
<i>c</i> [Å]	18.7465(13)	20.9017(16)	15.3451(16)
α [°]	96.376(3)	90	90
β [°]	93.943(2)	111.517	110.197(6)
γ [°]	111.362(2)	90	90
<i>V</i> [Å ³]	1433.85(17)	5528.8(7)	2295.8(4)
<i>Z</i>	2	8	4
Total reflns.	64805	32935	12741
Unique reflns.	5265 [<i>R</i> _{int} = 0.0799]	32935 [<i>R</i> _{int} =0.0433]	3823 [<i>R</i> _{int} = 0.1040]
Data/restraints/ parameters	5265/0/3775	32935/0/365	3823/0/316
Final <i>R</i> indices [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]	0.0669	0.0693	0.0895
<i>R</i> indices (all data, <i>wR</i> (<i>F</i> ²))	0.1976	0.1984	0.2800
Goodness of fit (GOF) on <i>F</i> ²	1.037	1.027	1.057
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$ [eÅ ⁻³]	1.40/-0.45	0.84/-0.52	0.77/-0.47
CCDC	2020279	2020280	2020281



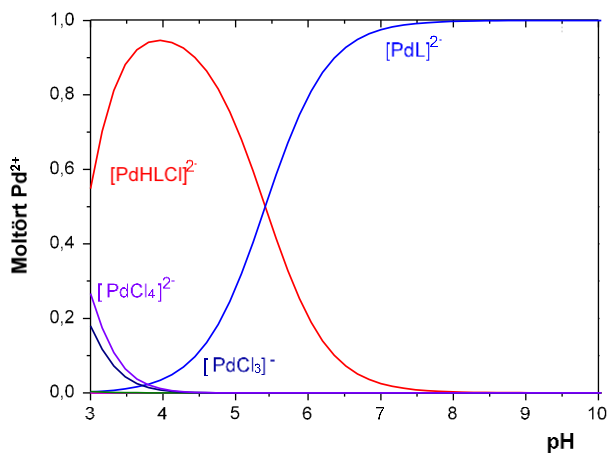
F16. ábra: A PrHSS ligandum $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektrumai a pH függvényében
 $c_{\text{PrHSS}} = 10 \text{ mM}$



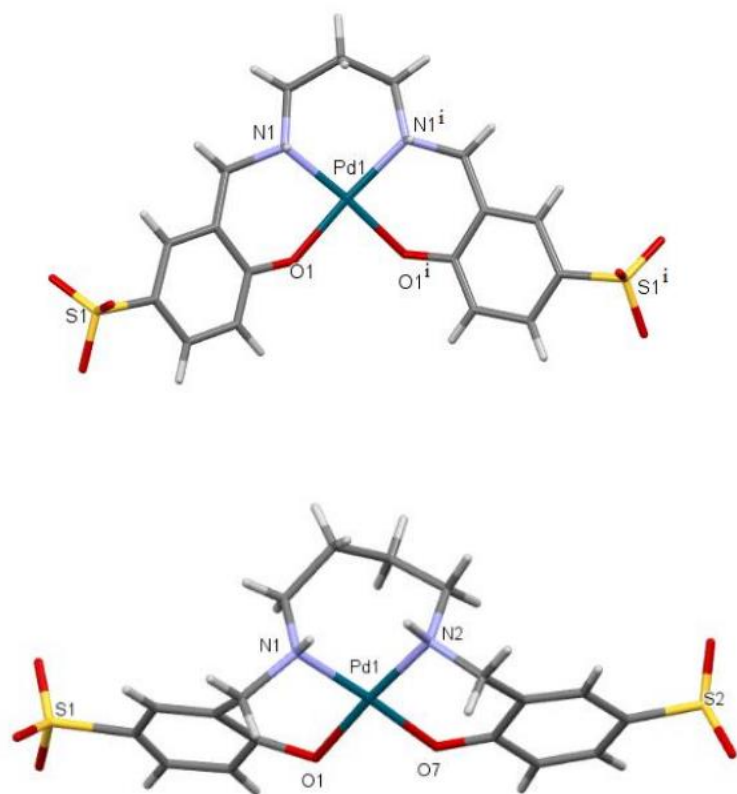
F17. ábra: A BuHSS ligandum $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektrumai a pH függvényében
 $c_{\text{BuHSS}} = 10 \text{ mM}$



F18. ábra: A Pd(II):PrHSS = 1:1 rendszerben képződött komplexek eloszlása a pH függvényében ($c_L = 2,0 \text{ mM}$)



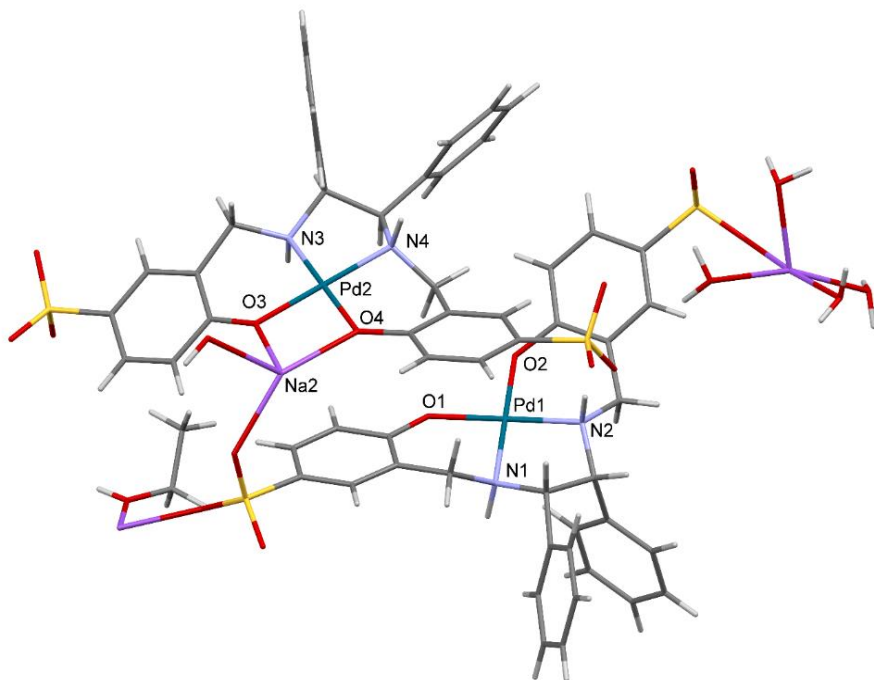
F19. ábra: A Pd(II):BuHSS = 1:1 rendszerben képződött komplexek eloszlása a pH függvényében ($c_L = 2,0 \text{ mM}$)



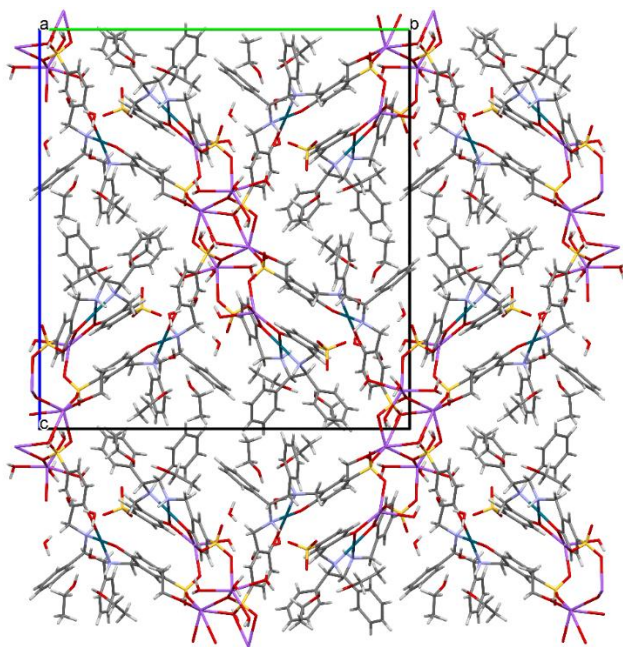
F20. ábra: A $[\text{Pd}(\text{PrHSS})]^{-2}$ és a $[\text{Pd}(\text{BuHSS})]^{-2}$ molekulaszerkezete

S3. táblázat: A Pd(II)-szulfoszalán típusú vegyületek kristálytani adatai

	K₂[Pd(PrHSS)]×2H₂O	K₂[Pd(BuHSS)]×5H₂O
Chemical formula	C ₁₇ H ₂₂ K ₂ N ₂ O ₁₀ PdS ₂	C ₁₈ H ₂₆ K ₂ N ₂ O ₁₃ PdS ₂
<i>T</i> [K]	297.22	149.99
λ [Å]	MoK α (λ = 0.71073)	MoK α (λ = 0.71073)
Crystal system	orthorombic	orthorombic
Space group	<i>Pmna</i>	<i>P2₁2₁2₁</i>
Crystal habit, colour	yellow, plate	yellow, plate
<i>a</i> [Å]	7.9909(14)	7.1625(2)
<i>b</i> [Å]	33.129(5)	10.7350(5)
<i>c</i> [Å]	9.038(3)	36.4200(10)
α [°]	90	90
β [°]	90	90
γ [°]	90	90
<i>V</i> [Å ³]	2392.5(9)	2800.31(15)
<i>Z</i>	4	4
Total reflns.	49746	247929
Unique reflns.	2399 [<i>R</i> _{int} = 0.1091]	24729
Data/restraints/ parameters	2399/150/157	24729/343/357
Final <i>R</i> indices [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]	0.2040	0.1491
<i>R</i> indices (all data, w <i>R</i> (<i>F</i> ²))	0.5450	0.4074
Goodness of fit (GOF) on <i>F</i> ²	2.824	1.711
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$ [eÅ ⁻³]	15.56/-6.07	3.84/-2.62
CCDC	2020282	2020437



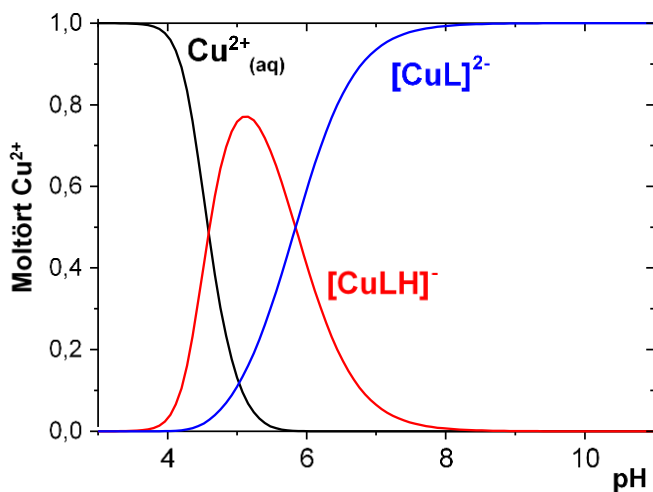
F21. ábra: Az Pd(dPhHSS) oldatából kiváló kristály szerkezete



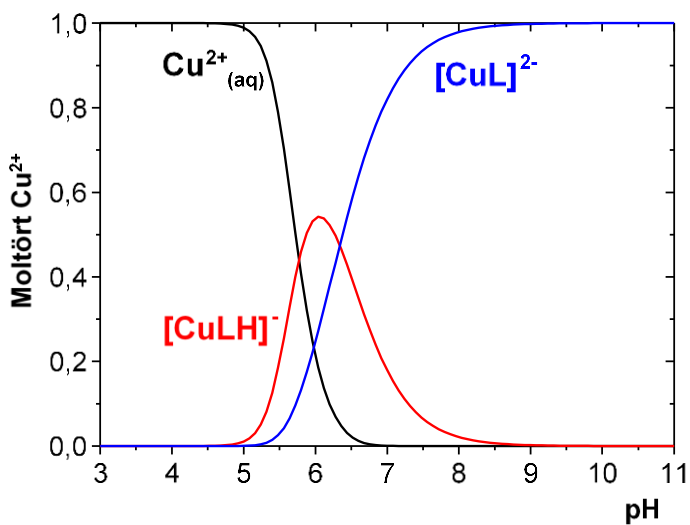
F22. ábra: A Pd(dPhHSS) komplexet tartalmazó kristály hosszútávú elrendeződése

S4. táblázat: A **Pd(dPhHSS)** komplexet tartalmazó vegyület kristálytani adatai

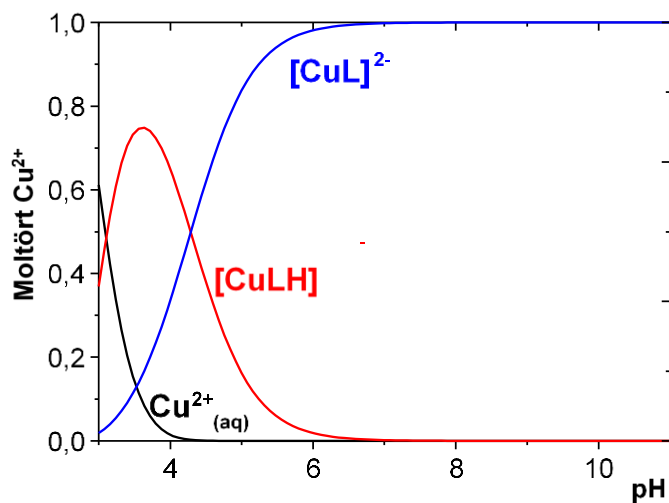
	Pd(dPhHSS)
Empirical formula	C ₆₆ H ₉₇ N ₄ Na ₃ O ₃₁ Pd ₂ S ₄
Formula weight	1852.48
Temperature/K	149.99
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> /Å	10.5409(14)
<i>b</i> /Å	26.521(2)
<i>c</i> /Å	28.7733(16)
α /°	90
β /°	95.071(3)
γ /°	90
Volume/Å ³	8012.4(13)
<i>Z</i>	4
Radiation	MoK α (λ = 0.71073)
Data/restraints/parameters	16404/1473/1020
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.036
Final <i>R</i> indexes [<i>I</i> >= 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0504, <i>wR</i> ₂ = 0.1306
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> ₁ = 0.0690, <i>wR</i> ₂ = 0.1423



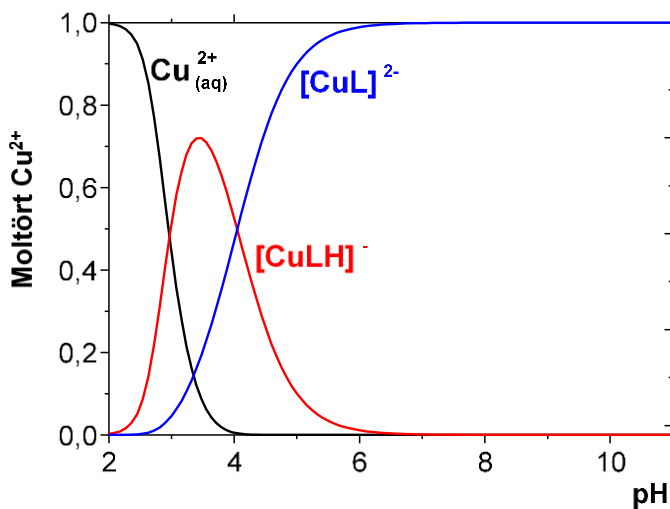
F23. ábra: A $\text{Cu(II):PrHSS} = 1:1$ rendszerben képződött komplexek eloszlása a pH függvényében ($I = 0,2 \text{ M KCl}$, $T = 298 \text{ K}$, $c_L = 2,0 \text{ mM}$)



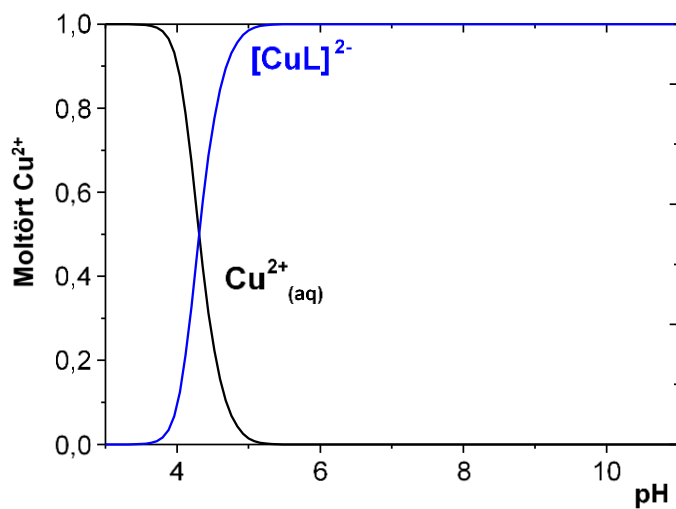
F24. ábra: A $\text{Cu(II):BuHSS} = 1:1$ rendszerben képződött komplexek eloszlása a pH függvényében ($I = 0,2 \text{ M KCl}$, $T = 298 \text{ K}$, $c_L = 2,0 \text{ mM}$)



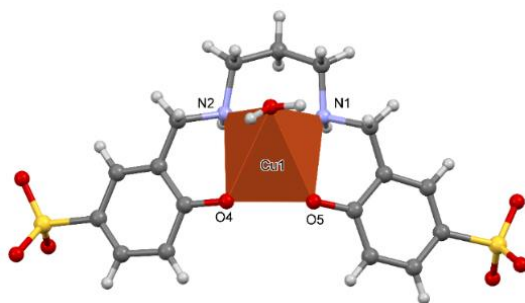
F25. ábra: A Cu(II):*cis*-CyHSS = 1:1 rendszerben képződött komplexek eloszlása a pH függvényében ($I = 0,2$ M KCl, $T = 298$ K, $c_L = 2,0$ mM)



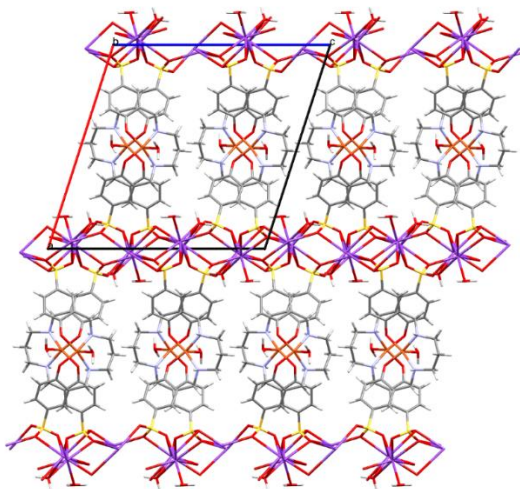
F26. ábra: A Cu(II):*trans*-CyHSS = 1:1 rendszerben képződött komplexek eloszlása a pH függvényében ($I = 0,2$ M KCl, $T = 298$ K, $c_L = 2,0$ mM)



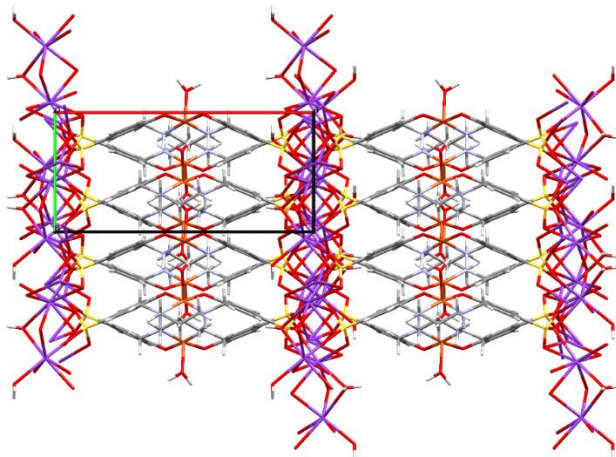
F27. ábra: A $\text{Cu(II):dPhHSS} = 1:1$ rendszerben képződött komplexek eloszlása a pH függvényében ($I = 0,2 \text{ M KCl}$, $T = 298 \text{ K}$, $c_L = 2,0 \text{ mM}$)



F28. ábra: A $[\text{Cu}(\text{PrHSS})]^{2-}$ molekulaszerkezete



F29. ábra: A $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{PrHSS})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ hosszútávú elrendeződése “b” irányban



F30. ábra: A $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{PrHSS})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ hosszútávú elrendeződése “c” irányban

S5. táblázat. A $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{PrHSS})]\times 3\text{H}_2\text{O}$ komplexet tartalmazó vegyület
kristálytani adatai

	$\text{K}_2[\text{Cu}(\text{PrHSS})]\times 3\text{H}_2\text{O}$
Empirical formula	$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{CuK}_2\text{N}_2\text{O}_{11}\text{S}_2$
Crystal habit	blue, prism
Crystal system	Monoclinic
Space group	$P2_1/c$
$a/\text{\AA}$	17.890(3)
$b/\text{\AA}$	7.8597(12)
$c/\text{\AA}$	18.110(3)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	107.766(5)
$\gamma/^\circ$	90
Volume/ $\text{\AA}^3$	2425.0(6)
Z	4
Radiation	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)
Reflections collected	26367
Independent reflections	26367 [$R_{\text{int}} = 0.0743$, $R_{\text{sigma}} = 0.1021$]
Data/restraints/parameters	26367/391/320
Goodness-of-fit on F^2	2.108
Final R indexes [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.2089$, $wR_2 = 0.5129$
Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.2205$, $wR_2 = 0.5218$
Largest diff. peak/hole / $\text{e \AA}^{-3}$	5.79/−2.17
CCDC	2071125

S6. táblázat: A Cu(II)-szulfoszalán komplexek vizes oldatban kapott ESR- paramétereit

Complex	Isotropic ESR parameters ^a			Anisotropic ESR	Calc. isotropic ESR param. ^c	
	g_0	A_0 / $\times 10^{-4}$ cm^{-1}	g_x, g_y, g_z	$A_x^{\text{Cu}}, A_y^{\text{Cu}},$ A_z^{Cu} / $\times 10^{-4}$ cm^{-1}	g_z/A_z / $\times 10^{-4}$ cm^{-1}	$g_{0,\text{calc.}}^c$
[Cu(HSS)] ²⁻	2.109	80	2.041, 2.055, 2.240	35, 15, 186	122	2.112
[Cu(PrHSS)] ²⁻	2.114	72	2.044, 2.065, 2.246	25, 28, 176	128	2.118
[Cu(BuHSS)] ²⁻	2.110	78	2.040, 2.055, 2.240	36, 25, 185	121	2.108
[Cu(<i>cis</i> -CyHSS)] ²⁻	2.107	79	2.035, 2.053, 2.237	31, 25, 185	120	2.107
[Cu(<i>trans</i> -CyHSS)] ²⁻	2.089	68	2.037, 2.051, 2.233	30, 23, 186	120	2.107
[Cu(dPhHSS)] ²⁻	2.087	62	2.038, 2.050, 2.230	36, 15, 187	121	2.106

^a A hiba ± 0.001 volt a g_0 ; és $\pm 1,0 \text{ cm}^{-1}$ az A_0 esetében.

^b A méréseket 80% H₂O/MeOH oldószerkeletben végeztük.

A hiba ± 0.002 volt a g_x, g_y , ± 0.001 volt a g_z esetében, míg $\pm 2 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ a A_x és a A_y esetében és $\pm 1 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ a A_z mérésekor.

^c A $g_{0,\text{calc}} = (g_x + g_y + g_z)/3$ egyenlet alapján számítottuk az anizotróp értékek felhasználásával.