

Alkinek katalitikus hidratálása vízoldható Au(I)-N-heterociklusos karbén komplexekkel

Egyetemi doktori (PhD) értekezés

Czégéni Csilla Enikő

Témavezető: Dr. Joó Ferenc

DEBRECENI EGYETEM Természettudományi Doktori Tanács Kémiai Tudományok Doktori Iskola Debrecen, 2011

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

Debrecen, 2011.....

Czégéni Csilla Enikő

Tanúsítom, hogy Czégéni Csilla Enikő doktorjelölt 2007-2010 között a fent megnevezett Doktori Iskola Reakciókinetika és katalízis programjának keretében irányításommal végezte munkáját. Az értekezésben foglalt eredményekhez a jelölt önálló alkotó tevékenységével meghatározóan hozzájárult. Az értekezés elfogadását javasolom.

Debrecen, 2011.....

Dr. Joó Ferenc egyetemi tanár

Alkinek katalitikus hidratálása vízoldható Au(I)-N-heterociklusos karbén komplexekkel

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

Írta: Czégéni Csilla Enikő okleveles vegyész

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

Témavezető: Dr. Joó Ferenc

A doktori szigorlati bizottság:

elnök: tagok:

Dr. Sóvágó Imre	
Dr. Besenyei Gábor	
Dr. Tóth Imre	

A doktori szigorlat időpontja: 2010. december.17.

Az értekezés bírálói:

	Dr Dr	
	Dr	
A bírálóbizottság:		
elnök:	Dr	
tagok:	Dr	

Az értekezés védésének időpontja: 2011.

Tartalomjegyzék

I. Bevezetés és célkitűzés
II. Irodalmi előzmények
2.1. Alkinek hidratálása3
2.2. A karbének általános jellemzése5
2.3. Az N-heterociklusos karbének fémkomplexei9
2.3.1. Ezüst(I)-NHC komplexek előállítása13
2.3.2. Az arany(I)-NHC komplexek előállítása és katalitikus
tulajdonságai16
III. Anyag és módszer
3.1. Felhasznált anyagok, vegyszerek
3.2. Előállított vegyületek
N-heterociklusos karbén prekurzorok előállítása19
3.2.1. Kondenzációs reakcióval előállított ligandumok19
3.2.2. Alkilezéssel előállított ligandumok21
3.2.3. Direkt szulfonálással előállított ligandumok24
N-heterociklusos karbén komplexek előállítása
3.2.4. Ezüst(I)-NHC komplexek
3.2.5. Arany(I)-NHC komplexek
3.3. Kísérleti módszerek és technikák41
3.3.1. Karbén komplexek szerkezetazonosítása41
3.3.2. A hidratálási reakciók kivitelezése43
3.3.3. A hidratálási reakciók analízise43
IV. Eredmények és értékelésük45
4.1. Szimmetrikusan szubsztituált imidazólium sók előállítása45
4.2. Aszimmetrikusan szubsztituált imidazólium sók előállítása55
4.3. Ezüst(I)-N-heterociklusos karbén komplexek előállítása

4.4. Arany(I)-N-heterociklusos karbén komplexek előállítása	64
4.5. Az arany(I)-N-heterociklusos karbén komplexek alkalm	azása alkinek
hidratálási reakciójában	69
V. Összefoglaló	93
VI. Summary	97
Irodalomjegyzék	100
Ábrák jegyzéke	112

A dolgozatban szereplő rövidítések magyarázata

ATR	csillapított teljes reflexió
bmim	1-butil-3-metilimidazol-2-ilidén
cod	1,5-ciklooktadién
Ср	ciklopentadienil
dbim	1,3-dibenzilimidazol-2-ilidén
DMF	dimetil-formamid
DMSO	dimetil-szulfoxid
ESI-TOF MS	elektronporlasztásos ionizáció-repülési idő analízis
	tömegspektrometria
FT-IR	Fourier transzformációs infravörös spektroszkópia
Hz	Hertz
IMes	1,3-bisz(2,4,6-trimetilfenil)imidazol-2-ilidén
IPr	1,3-bisz(2,6-diizopropilfenil)imidazol-2-ilidén
J	csatolási állandó
Mes	mezitilén (1,3,5-trimetil-benzol)
<i>m</i> tppds	diszulfonált trifenilfoszfán
<i>m</i> tppms	monoszulfonált trifenilfoszfán
<i>m</i> tppts	triszulfonált trifenilfoszfán
Na-BEtSI	1-(nátrium-etil-2-szulfonát)-3-(etil-2-szulfonát)
	imidazólium betain
Na-BPrSI	1-(nátrium-propil-3-szulfonát)-3-(propil-3-szulfonát)
	imidazólium betain
Na-BuPrSI	1-(butil)-3-(propil-3-szulfonát) imidazólium betain
Na-EtPhBSI	1-(nátrium-fenil-4-szulfonát)-3-(etil-2-szulfonát)
	imidazólium betain
Na-MePrSI	1-(metil)-3-(propil-3-szulfonát) imidazólium betain

Na-PhPrBSI	1-(nátrium-fenil-4-szulfonát)-3-(propil-3-szulfonát)
	imidazólium betain
NEt ₃	trietil-amin
NHC	N-heterociklusos karbén
NMR	magmágneses rezonancia spektroszkópia
<i>p</i> -cimol	p-izopropil-toluol
PhSIm	1-(nátrium-fenil-4-szulfonát)-imidazol
ppm	parts per million
SIMes	1,3-bisz(2,4,6-trimetilfenil)imidazolin-2-ilidén
sIMesH ⁺ Cl ⁻	1,3-bisz(2,4,6-trimetil-3-nátrium-szulfonátofenil)
	imidazólium klorid
sSIMesH ⁺ Cl ⁻	1,3-bisz(2,4,6-trimetil-3-nátrium-szulfonátofenil)
	imidazolinium klorid
THF	tetrahidrofurán
TOF	óránkénti katalitikus ciklusszám, turnover frequency
	(átalakult szubsztrátum)(katalizátor \times idő) ⁻¹ ; mol/(mol \times h)
triflát	trifluormetánszulfonát

I. Bevezetés és célkitűzés

Az alkinek átalakítása karbonil vegyületekké hasznos szintetikus folyamat, ugyanis a karbonil származékok fontos kiindulási vegyületek illetve adalékanyagok a vegyipar számára.

Számos átmenetifémmel katalizált homogén katalitikus reakció értékes termékeket eredményez **[1]**. Ezek közé a reakciók közé sorolhatjuk az alkinek **[1, 2]**, alkének **[2]** és nitrilek **[3]** hidratálását is.

Napjainkban a víz oldószerként jelen van mind a szervetlen, mind a szerves kémiában, köszönhetően a "zöld kémia" megjelenésének, valamint az egyre tudatosabb környezetvédelmi gondolkodásnak. Egyre többen használnak ún. "zöld" oldószereket, melyek közül kiemelkedő jelentőségű a víz, a szuperkritikus CO₂ és az ionos folyadékok. Környezetvédelmi szempontból is fontos lenne az ipari folyamatok kivitelezése víz alapú reakciókkal, amelyek új vízoldható és vízben stabilis katalizátorok előállítását és tanulmányozását feltételezik.

A szerves közegben eredményesen használt katalizátorok nagy részét előállították már vízoldható formában is, és alkalmazzák vizes, illetve vizes-szerves közegben is. A vizes fázisú katalizált reakciók vizsgálata kezdetben háttérbe szorult, hiszen a víz rendkívül poláris oldószer, míg a szubsztrátumok általában apolárisak, így nem oldódnak jól benne. A vizes-szerves kétfázisú rendszerek alkalmazása előnyös lehet, hiszen az ilyen rendszerek gyakran lehetővé teszik a termékek hatékony elválasztását és az aktív katalizátor gazdaságos visszanyerését.

A katalizátorok vízben való oldhatósága nagymértékben függ a komplex hidrofil természetétől, amit a ligandum vízben való oldhatósága befolyásol. Legegyszerűbben a ligandumot valamilyen ionos vagy erősen poláris csoport (-SO₃⁻, -COO⁻, -OH, -NH₃⁺) beépítésével lehet

vízben oldhatóvá tenni. Kutatócsoportunkban több évtizede zajlik vízoldható átmenetifém foszfán komplexek reakcióinak tanulmányozása.

Az N-heterociklusos karbének (NHC) hasonló kémiai tulajdonságúak, mint a már évtizedek óta ismert foszfán ligandumok. Ugyanakkor az N-heterociklusos karbének lényegesen stabilisabb komplexeket alkotnak a fémionokkal, mint a foszfán ligandumok. Jelentőségüket nemcsak a fémkomplexeik katalízisben mutatott aktivitása, illetve azok ipari alkalmazása mutatja, hanem a karbén komplexek kutatásában elért eredményekért kiadott két Nobel-díj is jelzi (1973 Ernst Otto Fischer, 2005 Robert Grubbs, Richard Schrock, Yves Chauvin).

Doktori munkám egyik célja az volt, hogy új vízoldható, katalitikusan aktív és stabilis arany(I)-NHC komplexeket állítsak elő vizes és vizes-szerves kétfázisú reakciók kivitelezéséhez. Arra a kérdésre kerestem a választ, hogy előállíthatók-e vizes közegben stabilis karbén komplexek, annak ellenére, hogy a szabad karbén vizes közegben nem létezhet. Munkám további célkitűzése volt a vízoldható arany(I)-NHC komplexek homogén katalitikus tulajdonságainak vizsgálata, konkrétan, hogy az egyes komplexek milyen katalitikus tulajdonságot mutatnak a különböző (láncvégi és láncközi) alkinek vízaddíciós reakciójában. További célom volt а hidratálási reakciók körülményeinek optimalizálása, valamint a hidratálás kivitelezése szerves oldószerek hozzáadása nélkül, csupán vizes fázisban.

II. Irodalmi előzmények

2.1. Alkinek hidratálása

A legegyszerűbb *O*-nukleofil, a víz addíciója alkinekre értékes karbonil vegyületekhez vezet. A terminális alkinek hidratálása metilketonokat (Markovnyikov addíció) vagy aldehideket (anti-Markovnyikov addíció) eredményez. (*1. reakcióséma*)



1. reakcióséma: Láncvégi alkinek hidratálása.

Kucherov **[4]** 1881-ben először higany(II)-sókat alkalmazott az acetilén acetaldehiddé történő átalakítására. Ezt a reakciót széleskörűen alkalmazták ipari mértékben, a katalizátorként használt higany(II)-sók toxicitása ellenére. Azért, hogy a toxikus higany(II)-sók alkalmazását elkerüljék, különböző átmenetifémeket tartalmazó katalizátorokkal próbálkoztak: Ru(III)- **[5]**, Rh(III)- **[6, 7]**, Au(III)- **[8]**, Pt(II)- **[9]** komplexekkel.

Blum és munkatársai [PtCl₄]-CO katalizátort használtak alkinek hidratálására. A reakció aldehid képződése nélkül csak telített ketonokat eredményezett. Melléktermékként vízről történő transzfer-hidrogénezési reakcióban alkének jelentek meg. A reakciót vizes 1,2-dimetoxi-etánban hajtották végre, 112°C-on 12 óra alatt a difenilacetilén 63%-a alakult át 2-fenil-acetofenonná **[10]**.

Propargil-alkohol hidratálási reakcióját 5 mol% [RuCl(η^5 -C₉H₇)(PPh₃)₂] katalizátor jelenlétében 90°C-on 48 óra alatt

izopropanol/víz elegyben végezték, 74% konverziót értek el, azonban a reakció nem volt szelektív (24% aldehid, 19% keton, 31% melléktermék) [11].

Ezek a katalizátorok azonban nem bizonyultak elég hatékonynak. Viszont a *cisz*-[PtCl₂(*m*tppts)₂] szobahőmérsékleten, vízben eredményes katalizátora vízoldható alkinek hidratálásának **[12]**.

2.2. A karbének általános jellemzése

A karbének olyan elektromosan semleges szerves molekulák, amelyek egy elektronhiányos szénatomot tartalmaznak, amelynek külső vegyértékhéján összesen hat elektron található. A karbén vegyületek régóta ismertek, az utóbbi körülbelül 50 évben a karbének mint egyes reakciók köztitermékei váltak ismertté. Az első N-heterociklusos karbéneket 1968-ban *Öfele, Wanzlick* és *Schönherr* írták le **[13, 14]**.

A karbéneknek két alaptípusát különböztetjük meg, mindkettőben sp^2 hibridállapotú szénatomot találunk, a két fajta karbén a két nemkötő elektron állapotában különbözik. A szinglet karbénekben a nemkötő elektronok ellentétes spinállapotban ugyanazon a pályán vannak, elektronpárt alkotnak (*1. ábra*). A szénen található magános elektronpár kémiailag hasonlóan viselkedik, mint a foszfánok esetén a foszfor nemkötő elektronpárja **[15]**. A triplet karbénekben két párnélküli elektront találunk, a nemkötő elektronok azonos spinállapotban vannak, az egyik elektron a szénatom *p* pályáján, a másik a szabad sp^2 pályán található. A karbének nagyon reaktívak és nehezen stabilizálhatóak, éppen ezért nagyon sokáig nem is izolálták őket. Az NHCligandumok erős σ -donorok ennek következtében erősebb kötést alakítanak ki az átmenetifémekkel, mint a foszfánok.

Az N-heterociklusos karbén szénatomjának elektronszerkezete a szinglet karbén modell alapján értelmezhető, az sp^2 hibridállapotú szénatomon marad egy üres *p* pálya (*1. ábra*).



1. ábra: A szinglet karbén elektronszerkezete.

Az N-heterocikluos karbének stabilitását alapvetően befolyásolják a nitrogénhez kapcsolódó szubsztituensek elektronikus, illetve sztérikus tulajdonságai. Stabilizáló hatást fejt ki, ha nagy térkitöltésű és/vagy elektronküldő szubsztituenseket kapcsolunk a nitrogénekhez.

Az N-heterociklusos karbéneket a megfelelő imidazólium sókból a C(2) szénatom deprotonálásával állíthatjuk elő. Az előállítási módszerek a deprotonáláshoz használt bázisok anyagi minőségében térnek el. *Arduengo* és munkatársai nátrium-hidriddel, illetve *terc*-butoxi-káliummal végezték a deprotonálást. A leggyakrabban alkalmazott bázisok a következők: NaH, KH, Cs₂CO₃, K₂CO₃, KO^tBu.

Az első stabilis kristályos NHC izolálása *Arduengo* nevéhez fűződik [16]. A két nitrogénhez kapcsolódó nagy térkitöltésű adamantil csoport hozzájárul a karbén stabilitásához (*2. reakcióséma*). Az *Arduengo* által leírt adamantil-karbén (1,3-di-adamantil-imidazol-2-ilidén) izolálása hatására jelentősen megnőtt a karbének családjába tartozó újonnan előállított vegyületek száma [17, 18].



2. reakcióséma: Az első izolált karbén előállítása.

Az N-heterociklusos karbének közül doktori munkám során a vízoldható öttagú ciklusos diamino-karbének két fő típusával dolgoztam (2. *ábra*). Ezeket leggyakrabban a megfelelő imidazólium-, illetve 4,5-dihidro-imidazólium sókból állítják elő.



ábra: 1,3-Diszubsztituált 4,5-dihidroimidazol-2-ilidén és imidazol-2-ilidén szerkezeti képlete.

Az irodalomban számos 1,3-diszubsztituált vízoldható imidazólium só ismert, amelyek -SO₃⁻, -COO⁻ vagy -NH₃⁺ csoportot tartalmaznak, és alkalmasak vízoldható átmenetifém komplexek előállítására. Többet közülük – melyek ionfolyadékként viselkednek – elektrokémiai alkalmazásra állítottak elő, mivel ezek szobahőmérsékleten kiváló vezetőképességgel rendelkeznek [**19**, **20**, **21**, **22**].

Számos szulfo-csoporttal funkcionalizált ionos folyadékot állítottak elő imidazol- vagy piridin-származékokból **[23, 24]**. Ezeket katalizátorként használták savkatalizált reakciókban. Az 1-metil-imidazol 1,4-bután-szultonnal történő reakcióját az alábbi reakciósémában tüntettem fel.



3. reakcióséma: Funkcionalizált ionos folyadék szintézise.

Korábban a szulfoalkil-szubsztituált imidazólium sókat katalizátorként használták aril-aldehidek vízzel történő oxidatív karboxilezésére **[25]**. Javaslatot tettek a reakció mechanizmusára is, mely szerint az imidazólium só deprotonálása karbént generál, ami az aril-aldehid

karbonil csoportjához kapcsolódik, átrendeződés után pedig megtörténik a víz nulkeofil addíciója a karboxil származékot eredményezve (4. *reakcióséma*).



4. reakcióséma: Oxidatív karboxilezés imidazólium sókkal.

Palládiummal történő komplexképzés céljából szulfometilimidazólium sókat állítottak elő kloro(jodo)-metán és *N*-aril-imidazol közötti reakcióban. (*5. reakcióséma*) **[26]**.



5. reakcióséma: Szulfometil imidazólium sók előállítása.

2.3. Az N-heterociklusos karbének fémkomplexei

Az utóbbi két évtizedben a karbénkémia rohamosan fejődött. Az N-heterociklusos karbének számos alkalmazási lehetősége került előtérbe. Alkalmazták ligandumként a fémorganikus kémiában és az átmenetifémkatalízisben katalizátorként is kiválónak bizonyultak [27], maguk a szabad karbének is katalizálhatnak bizonyos folyamatokat. Ugyanakkor korábban az irodalomban csak igen kevés N-heterociklusos vízoldható karbén komplex leírása volt megtalálható.

A foszfán- és az NHC-ligandumok egyaránt erős σ -donor tulajdonságúak, azonban szerkezetüket tekintve lényeges különbségek fedezhetők fel. Ennek ellenére az N-heterociklusos karbéneket gyakran használják foszfán ligandumok helyettesítésére ("mimic") annak ellenére, hogy az alakjuk is teljesen különböző, amint azt a *3. ábrán* láthatjuk **[28]**.



3. ábra: A foszfán és karbén ligandumok alakja.

A foszfánok jellemzően kúp alakúak, így a fém-foszfor kötés körüli forgásnak nincsenek jelentős sztérikus vagy elektronikus következményei. Azonban az N-heterociklusok legyező alakja esetén a fém-szén kötés körüli forgásnak jelentős sztérikus vagy elektronikus következményei lehetnek [**29**]. Az N-heterociklusos ligandumok elektronikus sajátságainak meghatározására hasonló módszert alkalmaznak, mint amit *Tolman* alkalmazott foszfán ligandumok esetén [**30**]. A karbén ligandumok fémkarbonil komplexeiben IR spektroszkópiásan kísérletileg meghatározzák a v(CO) rezgési frekvenciát [**31**]. Minél erősebb σ -donor egy ligandum, annál kisebb a mért frekvenciaérték. Ez azzal magyarázható, hogy a ligandum növeli a fématom elektronsűrűségét, ez az elektronokat továbbítja a C-O kötés lazító pályájára ezért növekszik a C–O kötéshossz, és gyengül a C–O kötés.

A foszfánok esetén a foszforatomhoz kapcsolódó szubsztituensek cseréje nemcsak sztérikus, hanem elektronikus változásokat is okoz, ugyanis ezek a csoportok közvetlenül a donoratomhoz kapcsolódnak. Az N-heterociklusos karbéneknél a szubsztituensek nem kapcsolódnak közvetlenül a karbén szénatomhoz, a nitrogéneken a szubsztituensek változtathatók anélkül, hogy a donoratom közvetlen környezete megváltozna.

Az N-heterociklusos karbén komplexekben egy rendkívül erős fémszén kötés alakul ki, a komplexek kiemelkedő stabilitását eredményezve. Az átmenetifém karbén komplexek két típusát különböztetjük meg a fém-szén kötés jellege alapján. Ezeket az őket felfedező személyekről Fischer-, illetve Schrock-típusú karbéneknek nevezzük. Mindkettőben a fém-szén kötés jellege kettőskötés természetű, azonban különböző polaritású szénatomot tartalmaznak. A Fischer-típusú karbének esetén a donor-akceptor kötés egy alacsony vegyértékű fém és a karbén ligandum között jön létre, míg Schrocktípusú karbének esetén egy magas oxidációs állapotú fém és egy olyan karbén ligandum között jön létre, ami alkil csoportokat tartalmaz. Fischer karbének esetén π -elektron donálás történik a fém felé (C \rightarrow M), ezt viszontkoordinációnak nevezzük. Schrock-típusú karbének esetén nincs viszontkoordináció [32]. Az N-heterociklusos karbének esetén a karbén p pályája és a fém d pályája között viszontkoordináció általában nem tapasztalható. Ugyanis túl nagy a pályák közötti energiakülönbség abból adódóan, hogy a nitrogén atomok magános párjai úgy delokalizálódnak, hogy felhasználják a karbén üres p pályáját. Ennek az a következménye, hogy az N-heterociklusos komplexekben a fém-szén kötés egyszeres kötés jellegű. Ezt а tényt röntgendiffrakciós módszerrel meghatározott

molekulaszerkezetek támasztják alá, ahol a meghatározott kötéshosszak utalnak a kötés egyszeres vagy többszörös jellegére **[32]**.

A szabad karbének erősen bázikusak, ezért vízben történő szintézisük nem megvalósítható. A karbének bázicitását a sóik C(2)-hidrogénjének deutériumra való lecserélésével lehet megbecsülni. Az imidazol-2-ilidén pK_a értéke 21 és 24 között van **[33, 34]**. Mindennek ellenére, *Taube* és munkatársai 1974-ben azt tapasztalták, hogy imidazol, illetve származékai és $[Ru(H_2O)(NH_3)_5]^{2+}$ vizes oldatában spontán képződött a stabilis $[Ru(NH_3)_5(NHC)]^{2+}$ komplex **[35]**.

Az átmenetifém NHC komplexek kiemelkedő termodinamikai stabilitását támasztja alá az a tény, hogy stabilis komplexek állíthatók elő vizes oldatban magas hőmérsékleten. *Herrmann* és munkatársai jó hozammal állították elő a [RhCl(cod)(dbim)] komplexet [{RhCl(cod)}₂] és 1,3-dibenzilimidazólium bromid reakciójában K_2CO_3 felesleg jelenlétében vizes oldatban [**36**].

Vízoldható átmenetifém-NHC komplexeket a fémorganikus katalízisben először *Herrmann* és munkatársai használtak **[37, 38, 39]**.

1-Metil-3-(butil-4-szulfonáto) imidazólium betainból és ródium(III)acetátból *in situ* előállították a ródium-NHC komplexet, amit különböző olefinek hidroformilezési reakcióiban katalizátorként használtak **[40]**. Oldószerként vizet alkalmaztak, 20 órás reakcióidő alatt 65% konverziót értek el, az n/izo termékek aránya pedig 1,4:1 volt.



6. reakcióséma: Vízoldható Rh-NHC komplex katalitikus alkalmazása.

Özdemir volt az első, aki munkatársaival a hidrofil imidazol-2-ilidén komplexeket katalízisben használta. Dimetilamino funkciós csoportot

tartalmazó imidazolin-2-ilidén ligandumokkal vízoldható Ru(II)-és Rh(I)-NHC komplexeket állítottak elő. A HCl könnyen protonálja a –NMe₂ csoport nitrogénjét, és vízoldható ligandumot eredményez. A kapott komplex eredményes katalizátora Z-eninolok ((Z)-3-metilpent-2-én-4-in-1-ol) 2,3-dimetil-furánná történő intramolekuláris ciklizációjának vizes-szerves kétfázisú rendszerben [**41**].

Bertrand és munkatársai Hg(II), Ni(II), Pd(II) és Rh(I) 1,2,4-triazolium sókkal alkotott komplexeit állították elő. Ezek közül a Rh(I)-NHC komplexeket sztirol hidroformilezési reakciójában használták katalizátorként **[42]**. [IrCl(cod)(I)(NHC)] típusú komplexek ketonok transzferhidrogénezési reakciójában bizonyultak aktív katalizátornak **[43]**.

Vizes-szerves kétfázisú reakciókban *Weberkirsch* és munkatársai 1-oktén hidroformilezési reakcióját tanulmányozták Rh(I)-NHC komplexekkel, amit előzőleg kovalensen amfifil blokk kopolimerhez kötöttek [44].

Kutatócsoportunkban már korábban vizsgálták Ru(II)-NHC komplexek katalitikus tulajdonságait allil-alkoholok redox izomerizációjában tiszta vízben. Katalizátorként a vízoldható [RuCl₂(bmim)(η^6 -*p*-cimol)] (bmim=1-butil-3-metilimidazol-2-ilidén; *p*-cimol = *p*-izopropil-toluol) komplexet használták **[45, 46]**.

Peris és munkatársai vízben és THF-ban végezték allil-alkoholok izomerizációját Cp-funkcionalizált Ru(II)-NHC **[47]**, illetve Ru(II)-aril N,N'-(metil)(propán-3-szulfonáto)imidazol-2-ilidén ligandumot tartalmazó katalizátorokkal **[47, 48]**. Különböző C–C keresztkapcsolási reakciókban vizsgálták a Pd(II) N-heterociklusos karbén ligandumokkal alkotott komplexeinek katalitikus tulajdonságait (*Heck-*, *Suzuki-Miyaura-*, *Sonogashira*-kapcsolási reakciókban) **[49, 50, 51, 52, 53]**.

Vizes oldatokban *Plenio* és munkatársai *Suzuki-Miyaura* és Sonogashira-kapcsolási reakciókat hajtottak végre. А reakciók kivitelezéséhez in situ előállított katalizátorokat alkalmaztak. A Pd-NHC katalizátort Na₂[PdCl₄], KOH és diszulfonált 1,3-diarilimidazólium illetve 1,3-diarilimidazolinium sók reakciójából nyerték vizes oldatban [54]. A diszulfonált N-heterociklusos imidazólium és imidizolinium sókat szulfonált anilin származékok (pl. 3-szulfonáto-2,4,6-trimetil-anilin, 3-szulfonáto-2,6dimetil-anilin) és glioxál kondenzációs reakcióját követő gyűrűzárással állították elő. Ugyanezeket a ligandumokat előállították 1,3-diarilimidazólium-, illetve 1,3-diaril-imidazolinium sók klórszulfonsavval történő direkt szulfonálását követő NaOH-dal végzett hidrolízissel [55].

2.3.1. Ezüst(I)-NHC komplexek előállítása

Az első Ag(I)-NHC komplex sikeres szintézisét *Arduengo* 1993-ban írta le **[56]**. A stabilis szabad karbént, 1,3-dimezitilimidazol-2-ilidént, reagáltatta ezüst-trifláttal THF-ban a 7. *reakcióséma* szerint. Az NMR és röntgenkrisztallográfiás adatok alátámasztották, hogy bisz-karbén szerkezet alakult ki.



7. *reakcióséma:* Az első ezüst N-hetrociklusos bisz-karbén komplex előállítása.

Lin és munkatársai alkalmaztak először Ag₂O-ot az Ag(I)-NHC előállítására [57]. *N*,*N*'-dietil-benzimidazólium komplexek bromidot reagáltattak 1:1 arányban Ag₂O-dal CH₂Cl₂ -ban (8. reakcióséma). Ezeket a komplexeket először in situ állították elő és közvetlenül használták transzmetalláló ágensként, majd szilárd formában is izolálták őket. A közlemény megjelenése után az Ag₂O-os technika közkedvelt módszerré vált Ag(I)-NHC komplexek előállítására, köszönhetően a technika speciális előnyeinek. Nem szükséges inert atmoszféra alkalmazása, a reakció levegőn végrehajtható, valamint nem szükséges további bázis hozzáadása, és a deprotonálódás mindig a C(2)-karbén szénen történik [58]. Ezek a vegyületek nagyon könnyen átadják az NHC ligandumot más fémeknek (például: Au(I), Cu(I), Cu(II), Ni(II), Pd(II), Pt(II), Rh(I), Ir(I), Rh(III) és Ru(II)).



8. reakcióséma: Ezüst-oxiddal történő karbénképzés.

Hedrick és munkatársai di-[1,3-bisz-(2,4,6-trimetilfenil)-imidazol-2ilidén]ezüst(I)-kloro komplexet állítottak elő, amit metil-benzoát etilalkohollal történő transzészterezési reakciójának katalízisére használtak **[59]**.

A vízoldható Ag(I)-N-heterociklusos karbének előállítását korábban Santini és munkatársai megvalósították [60]. Vízoldható N-heterociklusos karbén prekurzorból kiindulva, vízben, egy ekvivalens Ag₂O hatására szobahőmérsékleten képződik a kétmagvú, vízben jól oldódó ezüst-komplex (9. reakcióséma).



9. reakcióséma: A kétmagvú ezüst-komplexek képződése.

Ezekről a komplexekről a ligandum készségesen átvihető különböző fémekre. A transzmetallálási reakciót a legtöbb esetben levegőn, víz jelenlétében végzik [61].

2.3.2. Az arany(I)-NHC komplexek előállítása és katalitikus tulajdonságai

Az arany komplexekről nagyon sokáig azt gondolták, hogy katalitikus aktivitásuk elhanyagolható, éppen emiatt kevés figyelmet fordítottak rájuk a fémorganikus katalízisben. Kezdetben arany(I)- és arany(III)-sókat (AuCl, AuCl₃) használtak katalizátorként, ezeket később felváltották a foszfán komplexek, pl. [AuCl(PPh₃)] vagy [AuMe(PPh₃)]. Utóbbi katalizátorokkal számos fontos szerves kémiai átalakítás megvalósítható, például intramolekuláris és intermolekuláris addíció többszörös kötésre. Az intramolekuláris addíciós reakció egyik módja heterociklusok előállításának [62, 63], valamint fontos még az új C-C kötés kialakítása alkinilezésgyűrűzárási reakcióban [64].

Az utóbbi két évtizedben egyre több közlemény jelent meg az aranykomplexek kiemelkedő szerepéről a homogén katalízisben **[65, 66, 67, 68]**.

Tanaka és munkatársai 1-oktin hidratálását arany-foszfán komplexekkel erős savak (H₂SO₄, CF₃SO₃H, H₃PW₁₂O₄₀) jelenlétében hajtották végre eredményesen, H₂SO₄ esetén 3500 h⁻¹, CF₃SO₃H esetén pedig 14000 h⁻¹ értéket kaptak az egy órás reakcióidő után számolt óránkénti katalitikus ciklusszámra (TOF) **[69, 70]**. Az arany szulfonált-tercierfoszfánnal (*m*tppms = monoszulfonált-trifenilfoszfán nátrium sójával) alkotott komplexét vizes oldatban első ízben az 1970-es években állították elő **[71]**.

A vízoldható arany(I)-tercier-foszfán komplexek katalitikus tulajdonságának vizsgálata 2007-ben kezdődött **[72]**. A fenilacetilén hidratálását különböző arany(I)-alkinil komplexekkel hajtották végre, fél óra reakcióidő alatt 8-1060 h⁻¹ közötti TOF értéket tapasztaltak. Az alkalmazott alkinil komplexek előállítása a *10. reakcióséma* szerint történt.



10. reakcióséma: Vízoldható Au(I) alkinil-foszfán komplexek előállítása.

Az első arany(I)-NHC komplex által katalizált hidratálási reakciót *Herrmann* és munkatársai közölték 2003-ban **[73]** (*11. reakcióséma*).



11. reakcióséma: Au(I)-NHC komplex által katalizált hidratálási reakció.

Mivel az arany jó katalitikus aktivitást mutatott az alkinek hidratálásában, ezért több kutatócsoport is tanulmányozta ezt a folyamatot [70, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81].

Nemrég Nolan és munkatársai [AuCl(IPr)] katalitikus tulajdonságait vizsgálva azt tapasztalták, hogy ppm mennyiségű katalizátor is elég a

hidratálási reakció kivitelezéséhez, és a folyamat erős sav hozzáadása nélkül is végbemegy $AgSbF_6$ jelenlétében. Ellenben az [AuCl(IMes)]-komplex teljes inaktivitást mutatott ugyanolyan reakciókörülmények között [82].

Figyelembe véve az ezüst sókkal (AgSbF₆) kapott eredményeket, *Nun* és munkatársai különböző Brönsted savakat (pl. HSbF₆) alkalmaztak az [Au(OH)(IPr)]-komplex esetén a katalitikusan aktív részecske előállítására [**83**].

Metanol addícióját tanulmányozták 3-hexinre különböző szimmetrikus (bisz-benzil, -propil, és -mezitil szubsztituensekkel) és diszimmetrikus (mezitil és alkil-, benzil-, vagy propil szubsztituensekkel) ligandumokkal alkotott arany(I)-NHC komplexekkel MeOH/H₂O elegyben [84]. Azt tapasztalták, hogy a szimmetrikus ligandumot tartalmazó komplexek teljesen inaktívak, míg a diszimmetrikusak esetén 100% konverzió érhető el 4 óra alatt. Az addíciós reakció kétféle terméket eredményezett amint azt a *12. reakciósémán* is láthatjuk.



12. reakcióséma: Metanol addíciója 3-hexinre.

III. Anyag és módszer

3.1. Felhasznált anyagok, vegyszerek

A reakciók során használt oldószereket a Spektrum 3D Kft.-től, illetve a Molar Chemicals Kft.-től vásároltuk. A ligandumok előállításához szükséges vegyszerek (imidazol, 1,3-propán-szulton, IMes•HCl, SIMes•HCl, szulfanilsav, 2-bróm-etánszulfonsav-nátrium só, glioxál, taurin és paraformaldehid) a Sigma–Aldrich és a Fluka termékei voltak. A kísérleteim során használt alkineket a Sigma–Aldrich szállította.

Az inert gázok (argon, nitrogén) (99,99%) a Linde cég termékei voltak, felhasználásuk közvetlenül a palackból történt.

Az NMR mérésekhez a 99,9%-os D₂O-t, CDCl₃-t, MeOD-t a Sigma– Aldrich Kft.-től szereztük be. Az óleumot a Merck Kft. szállította.

Az Ag₂O-ot AgNO₃ és NaOH reakciójával állítottam elő. Az [AuCl(tht)] komplexet az irodalomban ismert eljárás szerint állítottam elő **[85]**.

3.2. Előállított vegyületek

N-heterociklusos karbén prekurzorok előállítása

3.2.1. Kondenzációs reakcióval előállított ligandumok

BEtSI (1a) előállítása

Egy gömblombikban 100 mL vízben feloldottam 10,00 g (80,0 mmol) taurint, hozzáadtam 4,2 mL (36,3 mmol) 40%-os glioxált, és 75°C-on 24 órán át kevertettem. Ezután 4,36 g (145,3 mmol) paraformaldehidet adtam hozzá és hozzácsepegtettem 12 mL (145,3 mmol) 37%-os sósavat, tovább kevertettem 75 °C-on 92 órán keresztül. Az oldószert vákuumban teljesen

eltávolítottam. A kapott terméket feloldottam 60 mL forró metanolban, a taurin felesleget kiszűrtem, a szűrletet ismét szárazra pároltam, a terméket etanolból kristályosítottam.

Kitermelés: 6,2 g (21,8 mmol) 60%.

Na-BEtSI (1a-Na) előállítása

1,00 g (3,5 mmol) BEtSI-t feloldottam 20 mL vízben, hozzáadtam 0,2960 g (3,5 mmol) NaHCO₃-ot. Az oldatot 80°C-on egy órán át kevertettem, szűrtem, majd vákuumban szárazra pároltam.

Kitermelés: 1,07g (3,5 mmol), 99%.

¹H NMR (D₂O, 360 MHz) δ [*ppm*]: 8,89 (s, 1H, N-CH_{im}-N), 7,53 (s, 2H, CH_{im}), 4,56 (t, 4H, ³J = 6,5 Hz, CH₂-N), 3,38 (t, 4H, ³J = 6,5 Hz, CH₂-SO₃Na). ¹³C{¹H} NMR (D₂O, 90 MHz) δ [*ppm*]: 136,8 (N-CH_{im}-N), 122,6 (CH_{im}), 49,7 (CH₂-N), 45,1 (CH₂-SO₃Na).

Na-BPrSI (1e) előállítása

0,20 g (1,4 mmol) 3-amino-propánszulfonsavat feloldottam 8 mL vízben, hozzácsepegtettem 0,1320 g (2,3 mmol) 40%-os glioxált, 70°C-on 24 órán át kevertettem, közben a színe sárgára változott. Hozzáadtam 0,8640 g (2,9 mmol) paraformaldehidet és 1 órán át 70°C-on tovább kevertettem. Hozzácsepegtettem 0,8 mL 37%-os sósavat és 70°C-on kevertettem még két napig. Az oldószert vákuumban teljesen eltávolítottam, a terméket forró metanollal extraháltam.

Kitermelés: 0,124 g (0,4 mmol), 28%.

¹H NMR (D₂O, 360 MHz) δ [*ppm*]: 8,77 (s, 1H, N-CH_{im}-N), 7,48 (s, 2H, CH_{im}), 4,29 (t, 4H, CH₂), 2,85 (t, 4H, CH₂), 2,43 (tt, 4H, CH₂).

PhSIm (2) előállítása

Egy gömblombikban 220 mL vízben feloldottam 3,00 g (17,2 mmol) szulfanilsavat, jeges hűtés közben hozzácsepegtettem 2,50 g (17,2 mmol) 40%-os glioxált. Szobahőmérsékleten 28 órát kevertettem. A sötétbarna színű oldathoz 2,35 g (34,4 mmol) 25%-os NH₃-oldatot és 1,03 g (34,4 mmol) paraformaldehidet adtam. Két órán át 70°-on kevertettem. Hagytam szobahőmérsékletre hűlni, majd lassan, kb. 5 perc alatt óvatosan 30 mL 18,5%-os HCl-oldatot csepegtettem a reakcióelegyhez, majd 70°C-on 60 órán át kevertettem. Vákuumban szárazra pároltam. Hozzáadtam 40 mL forró etanolt, tovább kevertettem, amíg csapadék vált ki, a csapadékot szűrtem, 2 x 10 mL EtOH-al mostam, végül vákuumban szárítottam.

Kitermelés: 3,6 g (16,1 mmol), 93%.

¹H NMR (D₂O, 360 MHz) δ [*ppm*]: 9,25 (s, 1H, N-CH_{im}-N), 8,00 (m, 2H, CH_{aril}), 7,94 (s, 1H, CH_{im}), 7,78 (m 2H, CH_{aril}), 7,68 (s, 1H, CH_{im}). ¹³C{¹H} NMR (D₂O, 90 MHz) δ [*ppm*]: 144,0 (N-CH_{im}-N), 136,8 (C_{aril}-SO₃Na), 134,0 (C_{aril}-N), 127,6 (CH_{im}), 122,9 (CH_{aril}), 121,3 (CH_{aril}) 120,6 (CH_{im}).

3.2.2. Alkilezéssel előállított ligandumok

Na-BEtSI (1a-Na) előállítása

20 mL dimetil-acetamidban feloldottam 0,557 g (8,2 mmol) imidazolt, majd hozzáadtam 1,5 mL (10,3 mmol) trietilamint és 3,45g (16,3 mmol) 2-bróm-etánszulfonsav nátrium sóját. Reflux hőmérsékleten kevertettem, 45 perc után fehér csapadék jelent meg, tovább kevertettem 4 órán át. A csapadékot szűrtem, majd éterrel mostam, vákuumban szárítottam. Kitermelés: 1,033 g (3,4 mmol), 41%.

Na-EtPhBSI (1b) előállítása

4 mL DMF-ban feloldottam 0,200 g (0,8 mmol) **2-Na-**ot és 0,255 g (1,2 mmol) 2-bróm-etánszulfonsav nátrium sóját. Reflux hőmérsékleten kevertettem 6 órán át. Az elegyet lehűtöttem, a csapadékot szűrtem, 3 x 5 mL etanollal mostam, vákuumban szárítottam.

Kitermelés: 0,230 g (0,6 mmol), 80%.

¹H NMR (D₂O, 360 MHz) δ [*ppm*]: 9,39 (s, 1H, N-CH_{im}-N), 7,93 (m, 2H, CH_{aril}), 7,88 (d, 1H, ³J = 1,6 Hz, CH_{im}), 7,72 (d, 1H, ³J = 1,6 Hz, CH_{im}), 7,69 (m, 2H, ³J = 7,9 Hz, CH_{aril}), 4,67 (t, 2H, ³J = 5,8 Hz, CH₂-N), 3,45 (t, 2H, ³J = 5,8 Hz, CH₂-SO₃Na). ¹³C{¹H} NMR (D₂O, 90 MHz) δ [*ppm*]: 144,0 (N-CH_{im}-N), 136,7 (C_{aril}-SO₃Na), 127,6 (C_{aril}-N), 123,4 (CH_{aril}), 122,9 (CH_{im}), 121,8 (CH_{im}), 49,7 (CH₂), 45,7 (CH₂).

MePrSI (1c) előállítása

0,744 g (6,1 mmol) 1,3-propán-szulton 5 mL toluolban készített oldatához jeges hűtés közben hozzácsepegtettem 0,5 g (6,1 mmol) *N*-metil-imidazolt. 30 perc után fehér csapadék vált ki. A keveréket jeges fürdőben kevertettem 7 órán keresztül. A csapadékot szűrtem, 3 x 5 mL toluollal, majd 2 x 5 mL acetonnal mostam, vákuumban szárítottam.

Kitermelés: 0,56 g (2,7 mmol), 45%.

¹H NMR (D₂O, 360 MHz) δ [*ppm*]: 7,44 (s, 1H, N-CH_{im}-N), 7,36 (s, 2H, CH_{im}), 4,28 (t, 2H, ³J = 7,4 Hz, CH₂-N), 3,81 (s, 3H, CH₃-N), 2,84 (t, 2H, ³J = 7,4 Hz, CH₂-SO₃Na), 2,23 (m, CH₂).

BuPrSI (1d) előállítása

3 mL toluolban feloldottam 1,00 g (8,2 mmol) 1,3-propán-szultont, jeges hűtés mellett hozzácsepegtettem 1,02 g (8,2 mmol) *N*-butil-imidazolt. A reakcióelegyet jeges fürdőben 6 órán át kevertettem. A kapott fehér szilárd anyagot szűrtem, 3 x 5 mL toluollal mostam és vákuumban szárítottam.

Kitermelés: 1,33 g (5,4 mmol), 66%.

¹H NMR (D₂O, 360 MHz) δ [*ppm*]: 8,74 (s, 1H, N-CH_{im}-N), 7,45 (s, 1H, CH), 7,43 (s, 2H, CH_{im}), 4,28 (t, 2H, ³J = 7,0 Hz, CH₂-N), 4,12 (t, 2H, ³J = 7,1 Hz, CH₂-SO₃Na), 2,83 (t, 2H, ³J = 7,4 Hz, CH₂), 2,24 (tt, 2H, CH₂), 1,78 (tt, 2H, CH₂), 1,22 (m, 2H, CH₂), 0,83 (t, 3H, ³J = 7,3 Hz, CH₃) ¹³C{¹H} NMR (D₂O, 90 MHz): 137,3 (N-CH_{im}-N), 122,6 (CH_{im}), 122,3 (CH_{im}), 49,4 (CH₂-SO₃Na), 47,7 (CH₂-N), 47,2 (CH₂), 31,2 (CH₂), 25,1 (CH₂), 18,7 (CH₂), 12,6 (CH₃).

Na-BPrSI (1e) előállítása

0,5 g (7,4 mmol) imidazolt és 0,298 g (7,4 mmol) nátrium-hidroxidot feloldottam 20 mL etanolban. Az elegyet 3 órán keresztül kevertettem szobahőmérsékleten. Hozzáadtam 2,28 g (18,6 mmol) 1,3-propán-szultont és tovább kevertettem 12 órán át reflux hőmérsékleten. Az elegyet lehűtöttem, a csapadékot szűrtem és 10 mL etanollal mostam, fehér szilárd anyagot kaptam.

Kitermelés: 1,61 g (4,8 mmol), 65%.

¹H NMR (D₂O, 360 MHz) δ [*ppm*]: 8,80 (s, 1H, N-CH_{im}-N) 7,49 (s, 2H, CH_{im}), 4,29 (t, 4H, ³J = 6,6 Hz, CH₂-N), 2,85 (t, 4H, ³J = 6,8 Hz, CH₂-SO₃Na), 2,24 (tt, 4H, ³J = 6,8 Hz, ³J = 6,6 Hz, CH₂).

Na-PhPrSI (1f) előállítása

4 mL DMF-ban feloldottam 0,372 g (3,0 mmol) 1,3-propán-szultont, majd hozzáadtam 0,5 g (2,0 mmol) **2-Na-**ot, a reakció elegyet reflux hőmérsékletre melegítettem és ezen a hőmérsékleten 1,5 órán át kevertettem. A terméket szűrtem, 2 x 10 mL acetonnal mostam, vákuumban szárítottam, sárga kristályos anyagot kaptam.

Kitermelés: 0,595 g (1,6 mmol), 79%.

¹H NMR (D₂O, 360MHz) δ [*ppm*]: 9,35 (s, 1H, N-CH_{im}-N) 7,94 (m, 2H, CH_{aril}), 7,89 (s, 1H, CH_{im}), 7,70 (m, 2H, CH_{aril}), 7,69 (s, 1H, CH_{im}), 4,42 (t, 2H, ³J = 7,2 Hz, CH₂-N), 2,92 (t, 2H, ³J = 7,4 Hz, CH₂-SO₃Na), 2,33 (tt, 2H, ³J = 7,4 Hz, ³J=7,2 Hz, CH₂). ¹³C{¹H} NMR (D₂O, 75MHz) δ [*ppm*]: 143,9 (N-CH_{im}-N), 136,7 (C_{aril}-SO₃Na), 127,6 (C_{aril}-N), 123,2 (CH_{aril}), 122,8 (CH_{im}), 121,9 (CH_{im}), 48,4 (CH₂-SO₃Na), 47,2 (CH₂-N), 25,0 (CH₂). ESI-MS: m/z mért: 345,031, számított: 345,021 C₁₂H₁₃N₂O₆S₂ [M-Na]⁻.

3.2.3. Direkt szulfonálással előállított ligandumok

Figyelmeztetés: A füstölgő kénsav erősen korrozív, vízzel exoterm reakcióban hevesen reagál. Megfelelő védőruházat, savaknak ellenálló gumikesztyű és védőszemüveg viselése ajánlott. A műveletet jól szellőző fülke alatt kell végezni.

sIMesH⁺Cl⁻ (1g) előállítása

4 mL 30% füstölgő kénsav (óleum) és 1 mL cc. H₂SO₄ elegyéhez jeges hűtést alkalmazva kis részletekben rázogatás közben kb. 20 perc alatt hozzáadtam 1,00 g (2,9 mmol) 1,3-bisz(2,4,6-trimetilfenil)imidazólium kloridot. Hagytam szobahőmérsékletre melegedni, majd óvatosan egy 100 mL-es lombikba, 36 g összetört jégre öntöttem. Ezt követően az elegyet 50%-os NaOH oldattal semlegesítettem (pH=7). Tiszta oldatot kaptam, amit vákuumban szárazra pároltam. A fehér szilárd terméket a Na₂SO₄ mellől 3 x 40 mL hideg szárított metanollal extraháltam. A terméket vákuumban szárítottam. Kitermelés: 1,16 g (2,1 mmol), 72%.

¹H NMR (360 MHz, H₂O telített NaCl, D₂O kapilláris), δ [*ppm*]: 8,91 (d, 1H, ⁴J = 1,4 Hz, N-CH_{im}-N); 7,56 (d, 2H, ⁴J = 1,4 Hz, CH_{im}); 6,97 (s, 2H, CH_{aril}); 2,26 (s, 6H, CH₃); 1,98 (s, 3H, CH₃) 1,99 (s, 3H, CH₃); 1,77 (s, 3H, CH₃); 1,78 (s, 3H, CH₃). ¹³C{¹H} NMR (90 MHz, D₂O), δ [*ppm*]: 140,3 (N-CH_{im}-N); 139,8 (C_{aril} -N); 137,9 (C_{aril} -SO₃Na); 137,1 (C_{aril} -Me); 133,9 (C_{aril} -Me); 132,9 (C_{aril} -H); 132,4 (C_{aril} -Me); 125,1 (CH_{im}); 22,5 (CH₃); 16,8 (CH₃); 15,8 (CH₃). ESI-MS: m/z mért: 509,079, számított: 509,078 C₂₁H₂₃N₂Na₂O₆S₂ [L-Cl]⁺. IR (KBr) ν(SO₃) = 1183, 1049 cm⁻¹.

sSIMesH⁺Cl⁻(1h) előállítása

1,3-bisz(2,4,6-trimetil-3-nátrium-szulfonátofenil) imidazolinium klorid (**1h**) előállítása hasonló módon történt, mint a 1,3-bisz(2,4,6-trimetil-3nátrium-szulfonátofenil) imidazólium kloridé (**1g**) 1,00 g (2,9 mmol) SIMesH⁺Cl⁻-ból kiindulva. Fehér, szilárd kristályos anyagot kaptam. Kitermelés: 1,30 g (2,4 mmol), 81%.

 ^{1}H NMR: MHz. (360 H₂O telített NaCl. D_2O kapilláris). δ [*ppm*]: 8,88 (d, 1H, ⁴*J* = 1,6 Hz,N-C*H*_{*im*}-N); 7,33 (s, 2H, CH_{aril}); 4,59 (s, 4H, CH_{2in}); 2,80 (s, 6H, CH₃); 2,75 (s, 6H, CH₃); 2,55 (s, 6H, CH₃). ¹³C{¹H} NMR (90 MHz, D₂O), δ [*ppm*]: 160,9 (N-*C*H_{*im*}-N); 142,4 (*C*_{*aril*}-N); 139,5 (C-SO₃Na); 136,5 (Caril-Me); 135,2 (Caril-Me); 132,6 (Caril-H); 132,1 (*C_{aril}*-Me); 51,3 (*C*H_{2*im*}); 22,3 (*C*H₃); 16,7 (*C*H₃); 15,6 (*C*H₃). ESI-MS: m/z mért: 511,090, számított: 511,094 $C_{21}H_{25}N_2Na_2O_6S_2$ [L-Cl]⁺. IR (KBr) $v(SO_3) = 1186$, 1066 cm⁻¹.

N-heterociklusos karbén komplexek előállítása

3.2.4. Ezüst(I)-NHC komplexek

Na₃[Ag(BEtSI)₂] (3a) előállítása



Egy Schlenk-edényben gázmentesítettem 8 mL vizet, majd hozzáadtam 0,5 g (1,6 mmol) Na-BEtSI-t és 0,378 g (1,6 mmol) Ag₂O-ot. Sötétben, szobahőmérsékleten 3,5 órát kevertettem argon atmoszféra alatt, majd hozzáadtam 0,290 g (4,9 mmol) NaCl-ot és tovább kevertettem 30 percig.

Az oldatot szűrési segédanyagon (Hyflo Super Cel) szűrtem egy másik Schlenk-edénybe. Az oldatot ¼-re pároltam, 0,5 mL metanolt adtam hozzá és a terméket kristályosítottam.

Kitermelés: 0,360 g (0,5 mmol), 60%.

¹H NMR (D₂O, 360 MHz) δ [*ppm*]: 7,22 (s, 4H, *CH_{im}*), 4,53 (t, 8H, ³*J* = 6,6 Hz, *CH*₂-N), 3,38 (t, 8H, ³*J* = 6,6 Hz, *CH*₂-SO₃Na). ¹³C{¹H} NMR (D₂O, 90 MHz) δ [*ppm*]: 180,8 (N-*C_{im}*-N), 121,7 (*CH_{im}*), 49,8 (*CH*₂-N), 45,2 (*CH*₂-SO₃Na). ESI-MS: m/z mért: 716,901, számított: 716,881 C₁₄H₂₀AgN₄Na₂O₁₂S₄ [M-Na]⁻.
Na₃[Ag(EtPhBSI)₂] (3b) előállítása



Egy Schlenk-edényben gázmentesítettem 2,5 mL vizet, majd hozzáadtam 0,150 g (0,4 mmol) Na-EtPhBSI-t és 0,098 g (0,4 mmol) Ag₂O-ot. Szobahőmérsékleten, sötétben 3,5 órán át kevertettem, majd hozzáadtam 0,0247 g (0,4 mmol) NaCl-ot és tovább kevertettem 30 percig. Az oldatot szűrési segédanyagon (Hyflo Super Cel) szűrtem egy másik Schlenk-edénybe. A sötétbarna oldatot nem tudtam szárazra párolni, ugyanis oldatban a termék bomlik, ezért szűrés után azonnal felhasználtam a transzmetallálási lépésben.

¹H NMR (D₂O, 360 MHz) δ [*ppm*]: 7,77 (d, 4H, ³*J* = 8,3 Hz, *CH*_{aril}), 7,57 (d, 4H, ³*J* = 8, Hz 3, *CH*_{aril}), 7,37 (s, 2H, *CH*_{im}), 7,36 (s, 2H, *CH*_{im}), 4,44 (t, 4H, ³*J* = 6,4 Hz, *CH*₂-N), 3,30 (t, 4H, ³*J* = 6,4 Hz, *CH*₂-S). ¹³C{¹H} NMR (D₂O, 90 MHz) δ [*ppm*]: 142,7 (*C*_{aril}-N), 142,2 (*C*_{aril}-SO₃Na), 127,0 (*C*_{aril}), 124,8 (*CH*_{aril}), 122,7 (*CH*_{im}), 121,7 (*CH*_{im}), 51,3 (*CH*₂), 47,3 (*CH*₂). (A karbén szén jele nem volt látható a spektrumban.)

Na[Ag(MePrSI)₂] (3c) előállítása



Egy Schlenk-edényben gázmentesítettem 3 mL vizet, majd hozzáadtam

0,25 g (1,2 mmol) MePrSI-t és 0,284 g (1,2 mmol) Ag₂O-ot. Az elegyet szobahőmérsékleten, sötétben 3,5 órán át kevertettem, ezután hozzáadtam 0,71 g (1,2 mmol) NaCl-ot és tovább kevertettem még 30 percig. Az oldatot szűrési segédanyagon (Hyflo Super Cel) átszűrtem egy másik Schlenkedénybe. Vákuumban szárazra pároltam, fehér szilárd anyagot kaptam.

Kitermelés: 0,141 g (0,3 mmol), 43%.

¹H NMR (D₂O, 360 MHz) δ [*ppm*]: 7,18 (d, 2H, ³*J* = 1,8 Hz, *CH*_{*im*}), 7,12 (d, 2H, ³*J* = 1,8 Hz, *CH*_{*im*}), 4,20 (t, 4H, ³*J* = 6,8 Hz, *CH*₂-N) 3,75 (s, 6H, *CH*₃-N), 2,82 (t, 4H, ³*J* = 7,6 Hz, *CH*₂-S), 2,22 (tt, 4H, ³*J* = 7,6 Hz, ³*J* = 6,8 Hz, *CH*₂). ¹³C{¹H} NMR (D₂O, 90 MHz) δ [*ppm*]: 179,7(N-*C*_{*im*}-N), 122,7 (*CH*_{*im*}), 121,3(*CH*_{*im*}), 49,6 (*CH*₂), 47,8 (*CH*₂), 38,1 (*CH*₃), 26,5 (*CH*₂).

Na[Ag(BuPrSI)₂] (3d) előállítása



Egy Schlenk-edényben gázmentesítettem 3 mL vizet, majd hozzáadtam 0,250 g (1,0 mmol) BuPrSI-t és 0,235 g (1,0 mmol) Ag₂O-ot. Szobahőmérsékleten, sötétben 3 órán át kevertettem, ezután hozzáadtam 0,059 g (1,0 mmol) NaCl-ot és tovább kevertettem 30 percig. Az oldatot szűrési segédanyagon (Hyflo Super Cel) átszűrtem egy másik Schlenk-edénybe. Vákuumban szárazra pároltam, fehér szilárd anyagot kaptam. Kitermelés: 0,200 g (0,3 mmol), 64%.

¹H NMR (D₂O, 360 MHz) δ [*ppm*]: 7,19 (s, 2H, CH_{im}) 7,17 (s, 2H, CH_{im}) 4,20 (t, 4H, ³J = 6,6 Hz, CH₂), 4,07 (t, 4H, ³J = 6,8 Hz, CH₂), 2,78 (t, 4H, ³J = 7,7 Hz, CH₂), 2,20 (m, 4H, CH₂), 1,74 (m, 4H, CH₂), 1,21 (m, 4H, CH₂),

0,81 (t, 6H, ${}^{3}J = 7,0$ Hz, CH_{3}). ${}^{13}C{}^{1}H}$ NMR (D₂O, 90 MHz) δ [*ppm*]: 178,9 (N- C_{im} -N), 121,8 (CH_{im}), 121,3 (CH_{im}), 51,3 (CH_{2} -SO₃Na), 49,8 (CH_{2} -N), 47,9 (CH_{2}), 33,0 (CH_{2}), 26,6 (CH_{2}), 19,2 (CH_{2}), 13,0 (CH_{3}).

Na₃[Ag(BPrSI)Cl] (3e) előállítása



Egy Schlenk-edényben gázmentesítettem 3,5 mL vizet, hozzáadtam 0,350 g (1,05 mmol) Na-BPrSI-t és 0,2426 g (1,05 mmol) Ag₂O-ot. Szobahőmérsékleten, sötétben 3 órán át kevertettem, majd hozzáadtam 0,614 g (1,05 mmol) NaCl-ot és tovább kevertettem 30 percig. Az oldatot szűrési segédanyagon (Hyflo Super Cel) szűrtem egy másik Schlenk-edénybe. Vákuumban szárazra pároltam, fehér szilárd anyagot kaptam. Kitermelés: 0,180 g (0,22 mmol), 22%.

Na₃[Ag(PhPrBSI)₂] (3f) előállítása



Egy Schlenk-edényben gázmentesítettem 2,5 mL vizet, majd hozzáadtam 0,25g (0,68 mmol) NaPhPrBSI-t és 0,330 g (1,45 mmol) Ag₂O-ot. Szobahőmérsékleten, sötétben 3 órán át kevertettem, ezután hozzáadtam 0,083 g (1,45 mmol) NaCl-ot és tovább kevertettem 30 percig. Az oldatot

szűrési segédanyagon (Hyflo Super Cel) szűrtem egy másik Schlenkedénybe. A termék oldatban lassan bomlik, ezért szűrés után azonnal felhasználtam transzmetalláláshoz.

Na₃[Ag(sIMes)₂] (3g) előállítása



Egy gömblombikban 25 mL absz. MeOH-ban feloldottam 0,465 g (0,85 mmol) sIMesH⁺Cl⁻-t, reflux hőmérsékletre melegítettem, majd hozzáadtam 0,192 mg (0,83 mmol) Ag₂O-ot. Sötétben, levegőn, 16 órán át reflux hőmérsékleten, majd 36 órán át szobahőmérsékleten kevertettem. Hyflo Super Cel-en szűrtem, vákuumban szárazra pároltam, fehér kristályos anyagot kaptam.

Kitermelés: 0,437 g (0,39 mmol), 93%.

¹H NMR: (360 MHz, telített NaCl, D₂O kapilláris), δ [*ppm*]: 7,48 (s, 2H, CH_{im}); 7,14 (s, 2H, CH_{aril}); 2,92 (s, 6H, CH₃); 2,29 (s, 6H, CH₃); 1,79 (s, 6H, CH₃). ¹³C{¹H} NMR (90 MHz, telített NaCl, D₂O kapilláris), δ [*ppm*]: 182,8 (dd, ¹J_{C109Ag} = 205,9 Hz, ¹J_{C107Ag} = 178,4 Hz) (N-C_{im}-N); 140,3 (s, C_{aril}-N); 139,2 (s, C-SO₃Na); 137,7 (s, C_{aril}-Me); 137,3 (s, C_{aril}-Me); 136,5 (s, C_{aril}-H); 132,3 (s, C_{aril}-Me); 123,3 (d, ³J_{CAg}= 5,4 Hz) (CH_{im}); 22,9 (s, CH₃); 16,6 (s, CH₃); 15,8 (s, CH₃). ESI-MS: m/z mért: 528,038, számított: 528,040 C₄₂H₄₄N₄O₁₂S₄NaAg [M-2Na]²⁻. IR (ATR) v(SO₃) = 1183, 1052 cm⁻¹. Na₃[Ag(sSIMes)₂] (3h) előállítása



Na₃[Ag(sSIMes)₂] előállítása hasonló módon történt, mint a Na₃[Ag(sIMes)₂] komplex esetén, 0,450 g (0,82 mmol) sSIMesH⁺Cl⁻ ból kiindulva. Fehér színű szilárd anyagot kaptam.

Kitermelés: 0,347 g (0,31 mmol), 77%.

¹H NMR: (360 MHz, telített NaCl, D₂O kapilláris), δ [*ppm*]: 7,03 (s, 2H, C_{aril}H), 4,02 (s, 4H, CH_{2im}), 2,87 (s, 6H, CH₃), 2,51 (s, 6H, CH₃), 1,90 (s, 6H, CH₃). ¹³C{¹H} NMR (90 MHz, telített NaCl, D₂O kapilláris), δ [*ppm*]: 206,7 (dd, ¹J_{C109Ag} = 192,4 Hz, ¹J_{C107Ag} = 166,9 Hz) (N-C_{im}-N), 139,3 (s, C_{aril}-N), 138,5 (s, C-SO₃Na), 136,7 (s, C_{aril}-Me), 136,4 (s, C_{aril}-Me), 135,3 (s, C_{aril}-H), 132,7 (s, C_{aril}-Me), 50,8 (CH_{2im}), 22,9 (s, CH₃), 16,9 (s, CH₃), 15,9 (s, CH₃). ESI-MS: m/z mért: 530,055, számított: 530,054 C₄₂H₄₈N₄O₁₂S₄NaAg [M-2Na]²⁻. IR (ATR) v(SO₃) = 1179, 1068 cm⁻¹.

3.2.5. Arany(I)-NHC komplexek

[AuCl(tht)] előállítása



Az [AuCl(tht)] komplexet irodalmi recept alapján állítottam elő **[85]**. 15 mL H₂O és 70 mL etanol elegyét oxigénmentesítettem, majd argon áramlása mellett szilárdan hozzáadtam 5,0 g (12,7 mmol) H[AuCl₄]x3H₂O-t és 20 perc alatt óvatosan fecskendőből hozzácsepegtettem 2,4 mL (26,7 mmol) tetrahidrotiofént. Az első cseppek után sárga csapadék jelent meg, ami a reakció végére fehérré változott. A reakcióelegyet tovább kevertettem szobahőmérsékleten 15 percig. Inerten szűrtem, a csapadékot 2 x 15 mL oxigénmentesített absz. etanollal mostam. Vákuumban szárítottam 2 órán át. Tárolása argon alatt mélyhűtőben törént.

Kitermelés: 3,4 g (10,61 mmol), 84%.

Na₂[AuCl(BEtSI)] (4a) előállítása



Egy Schlenk-edényben 2,5 mL gázmentesített vízben feloldottam 0,050 g (0,07 mmol) Na₃[Au(BEtSI)₂]-komplexet és hozzáadtam 0,0433 g (0,14 mmol) [Au(tht)Cl]-t. Az elegyet szobahőmérsékleten, sötétben, argon alatt kevertettem 3 órán át, majd hozzáadtam 0,012 g (0,20 mmol) NaCl-ot és tovább kevertettem 30 percig. Hyflo Super Cel-en szűrtem, szárazra pároltam, a fehér szilárd terméket H₂O/EtOH elegyből kristályosítottam. A szilárd anyagot 0,5 mL vízben oldottam és etanolt csepegtettem hozzá a szilárd anyag megjelenéséig, majd hűtőbe tettem. Az alkohol/víz elegyből történő kristályosítást minden esetben így végeztem.

Kitermelés: 0,060 g (0,11 mmol), 79%.

¹H NMR (D₂O, 360 MHz) δ [*ppm*]: 7,22 (s, 2H, CH_{im}), 4,50 (t, 4H, ³J = 6,9 Hz, CH₂-N), 3,41 (t, 4H, ³J = 6,9 Hz, CH₂-SO₃Na). ¹³C{¹H} NMR (D₂O, 90 MHz) δ [*ppm*]: 168,1 (N-C_{im}-N), 121,7 (CH_{im}), 51,1 (CH₂-SO₃Na), 46,6 (CH₂-N). ESI-MS: m/z mért: 536,925 számított: 536,923

32

 $C_7H_{10}AuClN_2NaO_6S_2$ [M-Na]⁻, mért: 256,965 számított: 256,967 $C_7H_{10}AuClN_2O_6S_2$ [M-2Na]²⁻.

Na₃[Au(BEtSI)₂] (5a) előállítása



Egy Schlenk-edényben gázmentesítettem 3 mL vizet, argon áramlása mellett hozzáadtam 0,100 g (0,14 mmol) Na₃[Ag(BEtSI)₂] komplexet. A tiszta oldathoz szilárdan hozzáadtam 0,0312 g (0,11 mmol) [Au(SMe₂)Cl]-komplexet. Azonnal AgCl csapadék vált ki. Az elegyet szobahőmérsékleten, sötétben kevertettem 3,5 órán át. Hyflo Super Cel-en szűrtem, kb. 1 mL-re pároltam, ezt ismét szűrtem, a terméket (Na₃[Au(BEtSI)₂]) H₂O/MeOH elegyből kristályosítottam. Röntgenkrisztallográfiához alkalmas egykristály képződött.

Kitermelés: 0,047 g (0,06 mmol) 53%.

¹H NMR (D₂O, 360 MHz) δ [*ppm*]: 7,25 (s, 4H, *CH_{im}*), 4,60 (t, 8H, ³*J* = 6,7 Hz, *CH*₂-N), 3,46 (t, 8H, ³*J* = 6,7 Hz, *CH*₂-SO₃Na). ¹³C{¹H} NMR (D₂O, 90 MHz) δ [*ppm*]: 184,2 (N-*C_{im}*-N), 122,0 (*CH_{im}*), 51,5 (*CH*₂-SO₃Na), 46,5 (*CH*₂-N). ESI-MS: m/z mért: 806,956 számított: 806,942 C₁₄H₂₀AuN₄Na₂O₁₂S₄ [M-Na]⁻.

33

Na₂[AuCl(EtPhBSI)] (4b) előállítása



0,135 g (0,42 mmol) [Au(tht)Cl]-komplex 1 mL gázmentesített vízben készült oldatához 30 perc alatt hozzácsepegtettem 2,5 mL Na₃[Ag(EtPhBSI)₂] vizes oldatát, amit 0,150 g (0,42 mmol) Na-EtPhBSI-ból állítottam elő. Az reakcióelegyet szobahőmérsékleten, sötétben kevertettem 3,5 órán át, hozzáadtam 0,0247 g (0,42 mmol) NaCl-ot, majd 30 perc kevertetés után Hyflo Super Cel-en szűrtem, vákuumban szárazra pároltam, a tiszta terméket H₂O/EtOH elegyből kristályosítottam.

Kitermelés: 0,106 g (0,17 mmol), 82%.

[Au(NHC)Cl]/[Au(NHC)₂] (83:17). Na₂[AuCl(EtPhBSI)]: ¹H NMR (D₂O, 360 MHz) δ [*ppm*]: 7,86 (d, 2H, ³J = 8,5 Hz, CH_{aril}), 7,79 (d, 2H, ³J = 8,7, Hz CH_{aril}), 7,41 (m, 1H, CH_{im}), 4,59 (t, 2H, ³J = 6,4 Hz, CH₂-N), 3,46 (t, 2H, ³J = 6,4 Hz, CH₂-SO₃Na). ¹³C{¹H} NMR (D₂O, 90 MHz) δ [*ppm*]: 166,0 (N-C_{im}-N), 139,4 (C_{aril}-SO₃Na), 133,9 (C_{aril}-N), 127,0 (CH_{aril}), 126,8 (CH_{aril}), 125,8 (CH_{im}), 125,5 (CH_{im}), 51,1 (CH₂), 46,7 (CH₂). ESI-MS: m/z mért: 584,931 számított: 584,923 C₁₁H₁₀AuClN₂Na₂O₆S₂ [M-Na]⁻.

Na₃[Au(PhEtBSI)₂]: ¹H NMR (D₂O, 360 MHz) δ [*ppm*]: 7,77 (d, 4H, ³*J* = 8,3 Hz, C*H*_{aril}), 7,57 (d, 4H, ³*J* = 8,3 Hz, C*H*_{aril}), 7,36 (m, 4H, C*H*_{im}), 4,44 (t, 4H, ³*J* = 6,4 Hz, CH₂-N), 3,30 (t, 2H, ³*J* = 6,4 Hz, C*H*₂-SO₃Na).¹³C{¹H} NMR (D₂O, 90 MHz) δ [*ppm*]: 182,9 (N-C_{im}-N), 142,7 (*C*_{aril}-SO₃Na), 142,2 (*C*_{aril}-N), 127,0 (CH_{aril}), 124,8 (CH_{aril}), 122,7 (CH_{im}), 121,7 (CH_{im}), 51,3 (CH₂), 47,3 (CH₂).

Na[AuCl(MePrSI)] (4c) előállítása



Egy Schlenk-edényben gázmentesítettem 1 mL vizet, argon áramlása mellett hozzáadtam 0,136 g (0,25 mmol) Na[Ag(MePrSI)₂]-komplexet, 0,170 g (0,53 mmol) [Au(tht)Cl]-komplexet és még 1mL gázmentesített vizet. A reakcióelegyet szobahőmérsékleten, sötétben kevertettem 3,5 órán át, hozzáadtam 0,015 g (0,25 mmol) NaCl-ot, majd 30 perc kevertetés után Hyflo Super Cel-en szűrtem, átmostam a szűrőt 2 mL vízzel, a szűrletet vákuumban szárazra pároltam. H₂O/EtOH elegyből kristályosítottam.

Kitermelés: 0,092 g (0,20 mmol), 80%.

 $:^{1}H$ [Au(NHC)Cl]/[Au(NHC)₂] Na[AuCl(MePrSI)] (82:18). NMR $(D_2O, 360 \text{ MHz}) \delta$ [*ppm*]: 7,18 (d, 1H, ${}^{3}J = 1,6 \text{ Hz}, 1H, CH_{im}$), 7,12 (d, 1H, ${}^{3}J = 1.6$ Hz, 1H, CH_{im}), 4.21 (t, 2H, ${}^{3}J = 6.9$ Hz, 2H, CH₂), 3.71 (s, 3H, CH₃-N), 2,81 (t, 2H, ${}^{3}J = 7,7$ Hz, CH₂-SO₃Na), 2,21 (tt, 2H, ${}^{3}J = 7,7$ Hz. ${}^{3}J = 6.9 \text{ Hz}, CH_2$ ${}^{13}C{}^{1}H{} \text{ NMR} (D_2O, 90 \text{ MHz}) \delta [ppm]: 167.5 (N-C_{im}-N),$ 122,7 (CH_{im}), 121,0 (CH_{im}), 49,2 (CH₂-SO₃Na), 47,8 (CH₂-N), 37,7 (CH₃), 26,0 (CH_2) . ESI-MS: m/z mért: 434,942 számított: 434,984 C₇H₁₁AuClN₂O₃S [M-Na]⁻.

Na₂[Au(MePrSI)₂] ¹H NMR (D₂O, 360 MHz) δ [*ppm*]: 7,18 (d, 2H, ³*J* = 1,4 Hz, *CH_{im}*) 7,15 (d, 2H, ³*J* = 1,4 Hz, *CH_{im}*) 4,28 (t, 4H, ³*J* = 6,9 Hz, *CH*₂-N), 3,81 (s, 6H, *CH*₃-N), 2,87 (t, 4H, ³*J* = 6,8 Hz, *CH*₂-SO₃Na), 2,21 (tt, 4H, ³*J* = 7,7 Hz, ³*J* = 6,8, 4H, *CH*₂). ¹³C{¹H} NMR (D₂O, 90 MHz) δ [*ppm*]: 183,7 (N-*C_{im}*-N), 123,0 (*CH_{im}*), 121,4 (*CH_{im}*), 49,1 (*CH*₂-SO₃Na),

47,9 (*C*H₂-N), 37,5 (*C*H₃), 26,4 (*C*H₂). ESI-MS: m/z mért: 603,007 számított: 603,064 C₁₄H₂₂AuN₄O₆S₂ [M-Na]⁻.

Na[AuCl(BuPrSI)] (4d) előállítása



Egy Schlenk-edényben gázmentesítettem 1 mL vizet, feloldottam benne 0,157 g (0,25 mmol) Na[Ag(BuPrSI)₂] komplexet. Egy másik Schlenkedényben 2 mL gázmentesített vízben feloldottam 0,170 g (0,53 mmol) [Au(tht)Cl] komplexet és 20 perc alatt hozzácsepegtettem az ezüst-komplex oldatát. A reakcióelegyet szobahőmérsékleten, sötétben kevertettem 4 órán át, hozzáadtam 0,015 g (0,25 mmol) NaCl-ot, majd 30 perc kevertetés után Hyflo Super Cel-en szűrtem, átmostam a szűrőt 1 mL vízzel és vákuumban bepároltam. H₂O/EtOH elegyből kristályosítottam, fehér szilárd anyagot kaptam.

Kitermelés: 0,117 g (0,23 mmol), 47%.

[Au(NHC)Cl]/[Au(NHC)₂] (80:20). Na[Au(BuPrSI)]: ¹H NMR (D₂O, 360 MHz) δ [*ppm*]: 7,19 (s, 1H, *CH_{im}*), 7,17 (s, 1H, *CH_{im}*), 4,19 (t, 2H, ³*J* = 6,6 Hz, *CH*₂-N), 4,05 (t, 2H, ³*J* = 6,8 Hz, *CH*₂-N), 2,82 (t, 2H, ³*J*=7,0 Hz, *CH*₂-SO₃Na), 2,20 (m, 2H, *CH*₂), 1,72 (m, 2H, *CH*₂), 1,22 (m, 2H, *CH*₂), 0,82 (t, 3H, ³*J* = 7,0 Hz, *CH*₃). ¹³C{¹H} NMR (D₂O, 90 MHz) δ [*ppm*]: 166,9 (N-*C_{im}*-N), 121,6 (*CH_{im}*), 121,2 (*CH_{im}*), 50,8 (*CH*₂-SO₃Na), 49,3 (*CH*₂-N), 47,8 (*CH*₂), 32,5 (*CH*₂), 26,1 (*CH*₂), 19,0 (*CH*₂), 13,0 (*CH*₃). ESI-MS: m/z mért: 477,039, számított: 477,031 C₁₀H₁₇AuClN₂O₃S [M-Na]⁻.

Na[Au(BuPrSI)₂]: ¹H NMR (D₂O, 360 MHz) δ [*ppm*]: 7,24 (d, 2H, ³*J* = 1,4 Hz, *CH*_{*im*}), 7,23 (d, 2H, ³*J* = 1,4 Hz, *CH*_{*im*}), 4,27 (t, 4H, ³*J* = 6,6 Hz,

CH₂-N), 4,15 (t, 4H, ${}^{3}J = 6,7$ Hz, CH₂-N), 2,82 (t, 4H, CH₂-SO₃Na), 2,67 (m, 4H, CH₂), 1,80 (t, 4H, J = 7,0 Hz, 4H, CH₂), 1,26 (m, 4H, CH₂), 0,84 (t, 6H, ${}^{3}J = 7,0$ Hz, CH₃). ${}^{13}C{}^{1}H{}$ NMR (D₂O, 90 MHz) δ [*ppm*]: 182,9 (N-C_{im}-N), 122,3 (CH_{im}), 122,0 (CH_{im}), 50,9 (CH₂-SO₃Na), 49,3 (CH₂-N), 47,9 (CH₂), 33,0 (CH₂), 26,5 (CH₂), 19,3 (CH₂), 13,1 (CH₃). ESI-MS: m/z mért: 687,166, számított: 687,158 C₂₀H₃₄AuN₄O₆S₂ [M-Na]⁻.

Na₂[AuCl(BPrSI)] (4e) előállítása



Egy Schlenk-edényben gázmentesítettem 1 mL vizet, feloldottam benne 0,180 g (0,16 mmol) Na₃[Ag(BPrSI)₂] komplexet. Ezt az oldatot hozzácsepegtettem 0,1701 g (0,53 mmol) [Au(tht)Cl] 3 mL vízben készült oldatához. Szobahőmérsékleten kevertettem sötétben 3 órán át, majd hozzáadtam 0,0145 g (0,27 mmol) NaCl-ot. Hyflo Super Cel-en szűrtem, és vákuumban bepároltam. H₂O/MeOH elegyből kristályosítottam, fehér szilárd anyagot kaptam.

Kitermelés: 0,037 g (0,07 mmol), 20%.

[Au(NHC)Cl]/[Au(NHC)₂] (91:9). Na₂[Au(BPrSI)Cl] ¹H NMR (D₂O, 360 MHz): 7,21 (s, 2H, CH_{im}), 4,25 (t, 4H, ³J = 6,9 Hz, CH_2 -N), 2,85 (t, 4H, ³J = 7,8 Hz, CH_2 -SO₃Na), 2,23 (tt, 4H, ³J = 7,8 Hz, ³J = 6,9 Hz, CH_2) ¹³C {¹H} NMR (D₂O, 90 MHz): 167,1 (N-C_{im}-N), 121,5 (CH_{im}), 49,4 (CH_2 -N), 47,8 (CH_2 -SO₃Na), 26,0 (CH_2).

Na₃[Au(BPrSI)₂] ¹H NMR (D₂O, 360 MHz) δ [*ppm*]: 7,24 (s, 2H, CH_{*im*}), 4,30 (t, 4H, ³J = 6,3 Hz, CH₂-N), 2,88 (t, 4H, ³J = 7,2 Hz, CH₂-SO₃Na), 2,29 (tt, 4H, ³J = 7,2 Hz, ³J = 6,3 Hz, CH₂). ¹³C {¹H} NMR (D₂O, 90 MHz) δ [*ppm*]: 183,3 (N-*C_{im}*-N), 121,5 (CH_{*im*}), 49,3 (*C*H₂-N), 47,8 (*C*H₂-SO₃Na), 26,4 (*C*H₂).

Na₃[Au(PhPrBSI)₂] (5f) előállítása



0,240g (0,75 mmol) [Au(tht)Cl] komplex 1 mL gázmentesített vízben készült oldatához 20 perc alatt hozzácsepegtettem 2,5 mL Na₃[Ag(PhPrBSI)₂] vizes oldatát, amit 0,250 g (0,68 mmol) NaPhPrBSI-ból állítottam elő. A reakcióelegyet szobahőmérsékleten, sötétben kevertettem 4 órán át, hozzáadtam 0,020 g (0,34 mmol) NaCl-ot, majd 30 perc kevertetés után Hyflo Super Cel-en szűrtem, vákuumban szárazra pároltam, a tiszta terméket H₂O/MeOH elegyből kristályosítottam.

Kitermelés: 0,220 g (0,26 mmol), 34%.

 $^{1}\mathrm{H}$ 360 MHz) δ [*ppm*]: 7,86 (m, 4H, NMR $(D_2O,$ CH_{aril}), 7,62 (m, 4H, CH_{aril}), 7,45 (d, 2H, ${}^{3}J = 1,9$ Hz, CH_{im}), 7,42 (d, 2H, ${}^{3}J = 1.9$ Hz, CH_{im}), 4.11 (t, 4H, ${}^{3}J = 6.7$ Hz, CH₂-N), 2.79 (t, 4H, ${}^{3}J = 7.7$ Hz, CH_2 -SO₃Na), 2,24 (tt, 4H, ³J = 7,7 Hz, ³J = 6,7, CH₂). ¹³C{¹H} NMR (D₂O, 90 MHz) δ [*ppm*]: 181,9 (N-*C_{im}*-N), 143,5 (*C_{aril}*-SO₃Na), 141,1 (Caril-N), 127,0 (CHaril), 125,7 (CHim), 49,6 (CH2-SO3Na), 47,7 $(CH_2-N),$ 26.2 (CH_2) . ESI-MS: m/z mért: 930,982, számított: 930,973 C₂₄H₂₆AuN₄Na₂O₁₂S [M-Na]⁻.

Na₂[AuCl(sIMes)](4g) előállítása



Egy Schlenk-edényben oxigénmentesítettem 36 mL abszolút metanolt és feloldottam benne 0,300 g (0,27 mmol) Na₃[Ag(szIMes)₂] komplexet. Egy másik Schlenk-edényben 18 mL oxigénmentesített desztillált acetonban feloldottam 0,170 g (0,53 mmol) [AuCl(tht)]-t, majd a metanolos oldathoz adtam és sötétben, szobahőmérsékleten 72 órán át kevertettem. A reakcióelegyet Hyflo Super Cel-en szűrtem, szárazra pároltam. Ragacsos anyagot kaptam, amit háromszor 10-10 mL acetonnal mostam. Vákuumban szárítottam, a termék fehér kristályos anyag.

Kitermelés: 0,340 g, (0,46 mmol), 84%.

¹H NMR (360 MHz, MeOH, D₂O kapilláris), δ [*ppm*]: 7,51 (s, 2H, CH_{im}); 7,19(s, 2H, C_{aril}H); 2,69 (s, 6H, CH₃); 2,40 (s, 6H, CH₃) 2,12 (s, 6H, CH₃). ¹³C{¹H} NMR (90 MHz, MeOH, D₂O kapilláris), δ [*ppm*]: 172,8 (N-C_{im}-N); 142,1 (C_{aril}-N); 139,8 (C-SO₃Na); 137,3 (C_{aril}-Me); 137,1 (C_{aril}-Me); 135,4 (C_{aril}-H); 132,8 (C_{aril}-Me); 124,3 (CH_{im}); 23,2 (CH₃); 17,7 (CH₃); 16,5 (CH₃). ESI-MS: m/z mért: 347,018, számított: 347,014 C₂₁H₂₂N₂O₆S₂AuCl [M-2Na]²⁻. IR (ATR) ν(SO₃) = 1185, 1055 cm⁻¹.

Na₂[AuCl(sSIMes)](4h) előállítása



A Na₂[AuCl(sIMes)] (**4h**) előállítása hasonló módon történt, mint a Na₂[AuCl(sSIMes)] (**4g**) komplexé 0,200 g (0,18 mmol) **3h** ezüst komplexből kiindulva. Fehér színű szilárd anyagot kaptam.

Kitermelés: 0,223 g, (0,30 mmol), 83%.

¹H NMR: (360 MHz, telített NaCl, D₂O kapilláris), δ [*ppm*]: 7,06 (s, 2H, C_{aril}H); 4,12 (s, 4H, CH₂); 2,68 (s, 6H, CH₃); 2,64 (s, 6H, CH₃); 2,33 (s, 6H, CH₃). ¹³C{¹H} NMR (90 MHz, CD₃OD), δ [*ppm*]: 194,9 (N-C_{im}-N); 142,3 (C_{aril}-N); 138,6 (C-SO₃Na); 137,9 (C_{aril}-Me); 136,9 (C_{aril}-Me); 136,2 (C_{aril}H); 132,8 (C_{aril}-Me); 51,1 (CH_{2im}); 22,8 (CH₃); 17,7 (CH₃); 16,1 (CH₃). ESI-MS: m/z mért: 348,021, számított: 348,022 C₂₁H₂₄N₂O₆S₂AuCl [M-2Na]²⁻. IR (ATR) v(SO₃) = 1181, 1072 cm⁻¹.

3.3. Kísérleti módszerek és technikák

3.3.1. Karbén komplexek szerkezetazonosítása

Az előállított ligandumok és komplexek szerkezetét NMR, IR, ESI-TOF tömegspektrometriával, illetve röntgenkrisztallográfiásan határoztam meg.

Az NMR vizsgálatokat (¹H, ¹³C) szobahőmérsékleten Bruker Avance 360 MHz spektrométeren végeztem. A ¹H NMR kémiai eltolódásokat a ^{13}C tetrametil-szilán jeléhez, a NMR kémiai eltolódásokat а 3-(trimetilszilil)propánszulfonsav Na-só (TSPSA) jeléhez viszonyítottam. A spektrumok kiértékeléséhez Bruker WinNMR programot használtam. Számos esetben használtam D₂O-val töltött kapillárist, hogy a C(2)-hidrogén és deutérium közötti cserét elkerüljem. A J csatolási állandókat Hertzben, a kémiai eltolódásokat ppm-ben adtam meg. Azokban az esetekben, amikor az előállítás során mono- és bisz-karbén komplexek egyaránt képződtek, a termékek egymáshoz viszonyított arányát ¹H NMR mérések segítségével határoztam meg a jel alatti területek intregrál értékéből számolva.

Az infravörös spektroszkópiás méréseket Perkin Elmer Instruments Spectrum One FT-IR spektrométeren végeztem, többségében univerzális ATR mintakezelő modul használatával.

A tömegspektrometriás mérések BRUKER BioTOF II ESI-TOF spektrométeren történtek a Debreceni Egyetem Alkalmazott Kémiai Tanszékén *Dr. Nagy Lajos* segítségével. A mérésekhez a vizsgálni kívánt vegyületeket 0,01 mg/mL koncentrációban MeOH-ban oldottam.

A szilárd egykristály röntgendiffrakciós szerkezeteket a Debreceni Egyetem Fizikai Kémiai Tanszékén *Dr. Bényei Attila* határozta meg. Az adatokat 293(1) K-en, Enraf Nonius MACH3 négykörös egykristály diffraktométeren gyűjtötte, Mo K_{α} sugárzással, $\lambda = 0.71073$ Å, ω -20

41

módszerrel. A szerkezetet a SIR-92 szoftver **[86]** segítségével oldotta meg és az F² értékek felhasználásával a SHELX-97 **[87]** programmal finomította. Az ábrákat a WINGX-97 csomag **[88]** segítségével készítettük.

A gázkromatográfiás analízisekhez lángionizációs detektorral ellátott HEWLETT-PACKARD 5890 Series II típusú gázkromatográfot, valamint WCOT Fused Silica 30m*32mm CP WAX52CB kapilláris kolonnát használtam, a vivőgáz argon volt.

3.3.2. A hidratálási reakciók kivitelezése

A hidratálási reakciókhoz frissen desztillált fenilacetilént, illetve propargil-alkoholt használtam, a többi szubsztrátumot további tisztítás nélkül alkalmaztam.

A hidratálási reakciókat Schlenk-edényben, inert atmoszféra alatt végeztem. A reflux hőmérsékleten végzett reakciók esetén a Schlenkedényhez golyós hűtőt csatlakoztattam. Az esetek többségében egy Schlenkedénybe bemértem 2,5 mL metanolt, 2,5 mL vizet vagy 2,5 mL 0,2 M H₂SO₄-oldatot, ezeket oxigénmentesítettem, majd a kísérletek jelentős részében 5,0 mmol fenilacetilént és 0,005 mmol katalizátort adtam hozzá. A katalizátort szilárd formában mértem be. A reakcióelegyet reflux hőmérsékleten (50 (v/v)% MeOH/H₂O elegy esetén ez 74°C volt) 3 órán át kevertettem. A reakcióelegyből 150 µL mintát vettem ki, amit 1 mL vízhez adtam, ezt 1 mL kloroformmal vagy toluollal extraháltam. A szerves fázist két között lévő vízmentes MgSO₄-on vattaréteg átszűrtem és gázkromatográfiásan elemeztem. A katalizátor és a segédkatalizátor (kénsav) relatív mennyiségét (mol%) minden esetben a szubsztrátumra vonatkozóan adtam meg. A ábrákon a görbéket nem illesztettem, csak a jobb értelmezhetőség miatt kötöttem össze a mérési pontokat folytonos vonallal.

3.3.3. A hidratálási reakciók analízise

A hidratálási reakciók analízisét elsősorban gázkromatográfiásan végeztem. A fenilacetilén hidratálásának vizsgálatához a következő beállításokat használtam: $T_{inj}=250^{\circ}$ C, $T_{det}=250^{\circ}$ C, $V_{injektált}=1\mu$ L, a kolonna hőmérséklete programozott fűtéssel változott, 2 perc után 110°C kezdeti hőmérsékletről 30°C/perc sebességgel fűtöttem 170°C-ra, és ezen a hőmérsékleten tartottam még további 6 percig. A fenilacetilén 2,5 perc

43

retenciós időnél, az acetofenon pedig 5,8 perc retenciós időnél jött le a kolonnáról. Az *4. ábrán* láthatjuk egy elválasztás kromatogramját.



4. ábra: Fenilacetilén és acetofenon elválasztása gázkromatográfiásan.

Az alifás terminális alkinek (1-hexin, 1-oktin, propargil-alkohol) esetén ¹H NMR mérések segítségével határoztam meg a képződött termék mennyiségét, a jel alatti területek arányából számoltam. Példaként a propargil-alkohol hidratálásakor a reakcióelegy ¹H NMR spektrumát láthatjuk az *5. ábrán*.



5. *ábra:* Propargil-alkohol hidratálása, a reakcióelegy ¹H NMR spektruma.

IV. Eredmények és értékelésük

4.1. Szimmetrikusan szubsztituált imidazólium sók előállítása

A *13. reakcióséma* szerint olyan szimmetrikusan szubsztituált imidazólium sókat állíthatunk elő kondenzációs reakcióval, amelyekben az imidazolgyűrű mindkét nitrogénjére azonos szubsztituenseket építünk be.



13. reakcióséma: Szimmetrikus imidazólium sók előállítása (R=alkil, aril).

A reakcióegyenlet általános formájában két ekvivalens primer amint (amely lehet alifás és aromás is) reagáltatunk glioxállal, paraformaldehid jelenlétében. Az ellenion a HX savból (HCl, HBF₄) származik. Ha a primer amin ($\mathbf{R} = alkil$) ionos vagy erősen poláris csoportot tartalmaz, pl. -SO₃⁻, akkor a vízoldható szulfoalkil-imidazólium sót kapjuk.

1-(nátrium-etil-2-szulfonát)-3-(etil-2-szulfonát) imidazólium betain (Na-BEtSI, 1a-Na) előállítása

A BEtSI az irodalomból már ismert vegyület, előállításának menetét *Herrmann* és munkatársai már korábban leírták **[38]**. Az általuk közölt recept alapján trietil-amin jelenlétében az imidazol 2-bróm-etánszulfonsav-nátrium sójával történő *N*-alkilezésével tiszta terméket nyertem, a következő reakcióséma szerint.



14. reakcióséma: Az 1a-Na előállítása alkilezéssel.

Tanszékünkön korábban kondenzációs reakcióval *Csabai Péter* már előállította az **1a-Na**-t az *Arduengo* által szabadalmaztatott recept alapján vizes-szerves kétfázisú rendszerben **[89]**.



15. reakcióséma: Az 1a szintézise kondenzációs reakcióval.

Az előállítás menetét kissé megváltoztattam, egyetlen vizes fázisban 2-amino-etánszulfonsav (taurin), glioxál és paraformaldehid savas közegű kondenzációjával. 60%-os kitermeléssel nyertem ki a tiszta terméket (*15. reakcióséma*), amely kiválóan oldódik vízben és DMSO-ban, azonban más szerves oldószerekben oldhatatlan. Komplexképzés előtt egy ekvivalens mennyiségű NaHCO₃-tal reagáltatva nátrium sóvá alakítottam a következő reakcióséma szerint:



16. reakcióséma: Az 1a-Na előállítása.

A terméket ESI-TOF-MS technikával azonosítottam, tisztaságát ¹H NMR (6. *ábra*) és ¹³C NMR (7. *ábra*) mérésekkel ellenőriztem.



6. ábra: Az 1a-Na D₂O-ban felvett ¹H NMR spektruma.



7. *ábra:* Az **1a-Na** D₂O-ban felvett ¹³C NMR spektruma.

Ohno és munkatársai korábban már előállították az **1e**-t ionos vezetőképessége tanulmányozása céljából **[22].** Az általuk kidolgozott módszert csak kissé módosítva az **1e**-t 3-amino-propánszulfonsav, glioxál és paraformaldehid savas közegű kondenzációjával állítottam elő. Az **1a**-hoz képest csak jóval kisebb kitermeléssel (28%) tudtam kinyerni a tiszta terméket. Az előállítás egyenletét a *17. reakciósémán* tüntettem fel. Komplexképzés előtt a terméket egy ekvivalens NaHCO₃-tal semlegesítettem.



17. reakcióséma: Az 1e előállítása kondenzációs reakcióval.

1-(nátrium-propil-3-szulfonát)-3-(propil-3-szulfonát) imidazólium betain (Na-BPrSI, 1e-Na) előállítása



Az imidazólium só nitrogénjén lévő szubsztituensek az alkilezőszer megfelelő megválasztásával változtathatók. A lejátszódó reakciók általános sémáját a *18. reakcióséma* mutatja. Az imidazol 1,3-propán-, vagy 1,4-bután-szultonnal történő alkilezési reakciójában az **1a-Na** egy, illetve két szénatomszámmal nagyobb analógját kapjuk.

Ohno és munkatársai módszerét alkalmazva állítottam elő a Na-BPrSI-t a *19. reakciósémának* megfelelően **[20]**. Az imidazol etanolos

oldatának reflux hőmérsékleten, NaOH jelenlétében 1,3-propán-szultonnal történő bisz *N*-alkilezése 65%-os kitermeléssel eredményezte az **1e-Na-**ot.



19. reakcióséma: Az 1e-Na előállítása.

1,3-bisz(2,4,6-trimetil-3-nátrium-szulfonátofenil) imidazólium klorid (sIMesH⁺Cl⁻, 1g) és 1,3-bisz(2,4,6-trimetil-3-nátrium-szulfonátofenil) imidazolinium klorid (sSIMesH⁺Cl⁻, 1h) előállítása

sIMesH⁺Cl⁻ А (1g)előállítását 1,3-bisz(2,4,6trimetilfenil)imidazólium klorid, a sSIMesH⁺Cl⁻ (**1h**) előállítását pedig 1,3-bisz(2,4,6-trimetilfenil)imidazolinium klorid szobahőmérséklet alatti hőmérsékleten, füstölgő kénsavval történő szulfonálásával hajtottam végre. A vizes oldat ekkor jelentős mennyiségű kénsavat tartalmaz, amit 50%-os NaOH oldattal semlegesítettem, majd végül a vizet vákuumban, 50°C-on teljesen eltávolítottam. A tiszta terméket száraz (0,005% H₂O tartalmú) metanollal extraháltam [90]. Az 1g esetében 72%, az 1h esetében 81% kitermelést kaptam. A kapott termékek jól oldódnak vízben, alkoholban, DMSO-ban, más szerves oldószerekben azonban oldhatatlanok. A termékeket FT-IR, ¹H és¹³C NMR, valamint ESI-TOF-MS mérésekkel azonosítottam.

Ezt a két vegyületet korábban *Plenio* és munkatársai már előállították más módszerrel. Az **1h**-t kondenzációs reakcióval 52%-os kitermeléssel **[54]**, illetve az **1g**-t klórszulfonsavval történő szulfonálással 100°C-on 3 óra alatt 69%-os kitermeléssel **[55]**.

Az előállítás vázlatát a 20. reakciósémán tüntettem fel, a szerkezeti képletek mellett a ¹H NMR spektrumokat mutatom be.A spektrumokból látszik, hogy a szulfonsav-csoport mindkét aromás gyűrű (A és B) 3-as

49

helyzetébe lép be, és helyettesít egy-egy hidrogén atomot. A D₂O-ban felvett ¹H NMR spektrumokban azt is láthatjuk, hogy a 3_a , 7_a jel alatti terület integrálja 4-ről (4db H) 2-re (2db H) csökken. Megjelenik 2-3 *ppm* között egy újabb rezonanciajel, amit a mezitilén metil csoportjainak szulfonsav-csoport beépülésével járó kémiai környezetének megváltozása okoz.



20. reakcióséma: Az 1g előállítása, a vegyületekhez tartozó ¹H NMR spektrumokkal.

Némi ellentmondásba kerültünk *S. Roy* és *H. Plenio* közleményének megállapításával [55]. Ugyanis az 1g ¹H NMR spektrumában ők 2,11 *ppm*nél (J = 3Hz) és 2,33 *ppm*-nél (J = 6Hz) dublett jeleket írnak le. A jelfelhasadás a skaláris spin-spin csatolás eredménye. Jelen esetben azonban a metil csoport hidrogénjei nincsenek skaláris csatolásban egyetlen molekulán belüli hidrogénnel sem, továbbá a jel multiplicitása (dublett) sem magyarázható skaláris csatolással. Ennek igazolására a következő kísérletet végeztük el: a ¹H NMR-spektrumban az egymással skaláris csatolásban lévő – vagy nem lévő – protonokat homonukleárisan lecsatoltuk (homonuclear decoupling). Amikor a két proton egymással skaláris csatolásban van, és dublett jelet ad, ha az egyik jelet besugározzuk (2_a , 2_b), akkor a vele skaláris csatolásban lévő másik proton jelén (1) ennek tükröződnie kell. Abban tükröződik, hogy a korábban dublett jel szingletként jelentkezik, amint azt a *8. ábra* és a *9. ábra* mutatja.



8. ábra: ¹H-homonukleáris lecsatolás I.



9. ábra: ¹H-homonukleáris lecsatolás II

Tehát ezek után megállapítható, hogy a két jel között van skaláris csatolás, a csatolási állandó ${}^{3}J_{\text{H-H}} = 1,3$ Hz (ez az érték a négy kötésen keresztül létrejövő H-H skaláris csatolások tartományába esik).



10. ábra: ¹H-homonukleáris lecsatolás III

Viszont, ha az egyik metil proton jelét sugározzuk be, akkor a spektrumban levő összes korábban dublett jel megőrzi a dublett jellegét, vagyis a dublett jel alakot nem skaláris csatolás okozza (*10. ábra*).

Továbbá, mivel a csatolási állandó értéke nem függ a mágneses tér nagyságától, annak igazolására, hogy nem skaláris csatolásról van szó a metil hidrogének jelei között, ugyanazt a mintát megmértük a 360- és 400 MHz-en is. Ha skaláris csatolásból adódó jelfelhasadás lenne, akkor tértől függetlenül azonos csatolási állandó értéket kellett volna kapni. Azonban a 360 MHz spektrométeren 5,26 Hz (2,26 *ppm*-nél megjelenő jelek) és 4,38 Hz (2,04 *ppm*-nél megjelenő jelek), míg a 400 MHz spektrométeren 5,87 Hz (2,43 *ppm*-nél megjelenő jelek) és 5,14 Hz (2,20 *ppm*-nél megjelenő jelek) a csatolási állandók értéke. Feltételezhetően vizes oldatban egyensúlyban van a zárt (zwitterionos) forma és a teljesen disszociált forma, ahol nincs kölcsönhatás az imidazólium-kation és a szulfonát-anion között. Ha az NMR spektrumokat telített NaCl oldatban vettem fel (kapillárisba töltött D₂O-t használva a lockoláshoz) az a rezonanciajelek élesedéséhez, illetve a nehézvizes oldatban tapasztalt két szinglett jel összeolvadásához vezetett. A nagy NaCl koncentráció valószínűleg a disszociált forma felé tolja el az egyensúlyt. Ezt azonban részleteiben nem tanulmányoztam, további alapos vizsgálatok szükségesek a meglévő egyensúlyi rendszer teljes feltérképezéséhez.

Felvettem az **1g** és **1h** infravörös spektrumait KBr pasztillában. A kapott infravörös spektrumban jól láthatóak a szulfonsav csoportra jellemző jellegzetes infravörös sávok sIMesH⁺Cl⁻: $\upsilon(SO_3^{2^-}) = 1183$, 1049 cm⁻¹ (*11. ábra*), sSIMesH⁺Cl⁻: $\upsilon(SO_3^{2^-}) = 1186$, 1066 cm⁻¹. Példaként az **1g** spektrumát mutatom be.



11. ábra: Az 1g KBr pasztillában felvett IR spektruma.

A ligandumok ESI-TOF MS spektrumában azonosítottam a molekulaion-csúcsokat. A kloridion távozásával kialakuló molekulacsúcs **1g** estében 509,078 Da, **1h** esetében pedig 511,090 Da. Mindkét ligandum esetében a mért izotópeloszlás teljes mértékben megegyezik a számított izotópeloszlással. Példaként az **1g** izotópeloszlását mutatom be a *12. ábrán* (felső rész mért, alsó rész számított).



12. ábra: Az 1g mért (felül) és számított (alul) ESI-TOF MS izotóp eloszlása.

4.2. Aszimmetrikusan szubsztituált imidazólium sók előállítása

Az aszimmetrikus imidazólium sók esetén az imidazolgyűrű két nitrogénjéhez különböző szubsztituensek kapcsolódnak. Az első lépésben kondenzációs reakcióban egy olyan monoszubsztituált imidazolszármazékot állítunk elő, amelyben az R csoport lehet alifás vagy aromás. Ezt a lépést követi az imidazolgyűrű másik nitrogénjén egy alkilezési lépés.



21. reakcióséma: Aszimmetrikus imidazólium sók előállítása (R₁,R₂=alkil,aril).

1-(nátrium-fenil-4-szulfonát)-imidazol (PhSIm) (2) előállítása

Az imidazol gyűrű kialakítását dikarbonil vegyület, aldehid és ammónia kondenzációjával valósíthatjuk meg [91]. 1-Aril szubsztitutált imidazoloknak aril-aminok (szubsztituált anilin), ammónia és glioxál savas közegű kondenzációjával történő előállítását már korábban közölték az irodalomban [92].

A 22. *reakcióséma* szerint 4-amino-benzolszulfonsav (szulfanilsav), glioxál, paraformaldehid és ammónia savas közegű kondenzációjával állítottam elő a 1-(nátrium-fenil-4-szulfonát)-imidazolt kiváló hozammal (94%).

$$HO_{3}S \longrightarrow HI_{2} + 0 + (CH_{2}-O) + NH_{3} + NH_{3} + HCI + H_{2}O, 70^{\circ}C + HO_{3}S$$

22. reakcióséma: PhSIm (2) előállítása kondenzációs reakcióval.

1-(nátrium-fenil-4-szulfonát)-3-(propil-3-szulfonát) imidazólium betain (Na-PhPrBSI, 1f-Na) és 1-(nátrium-fenil-4-szulfonát)-3-(etil-2-szulfonát) imidazólium betain (Na-EtPhBSI, 1b-Na) előállítása

A PhSIm (2) 1,3-propán-szultonnal vagy 2-bróm-etánszulfonsavnátrium sójával történő *N*-alkilezésével **[38]** dimetilformamidban állítottam elő azonos kitermeléssel (79%) a megfelelő imidazólium-szulfonátokat (EtPhBSI és PhPrBSI) az alábbi reakcióséma szerint.



23. reakcióséma: Az 1b-Na és 1f-Na alkilezéssel történő előállítása.

1-(metil)-3-(propil-3-szulfonát) imidazólium betain (Na-MePrSI, 1c-Na) és 1-(butil)-3-(propil-3-szulfonát) imidazólium betain (Na-BuPrSI, 1d-Na)

Az **1c** vegyület az irodalomban nem ismeretlen, ugyanis *Yoshizawa* és *Ohno N*-metil-imidazol 1,3-propán-szultonnal történő alkilezésével már előállították **[19]**. Tapasztalataik alapján az *N*-metil-imidazol illetve *N*-butilimidazol 1,3-propán-szultonnal történő alkilezését alacsony hőmérsékleten (jeges hűtés alkalmazása közben) toluolban kiviteleztem. Termékként 36% **1c**-t és 53% **1d**-t nyertem ki **[24]**.



24. reakcióséma: Az 1c és 1d előállítása.

Összegzésként az előállított ligandumok jelölését és szerkezeti képleteit az alábbi ábrán mutaom be:



13. ábra: Az előállított karbén prekurzorok szerkezeti képlete.

4.3. Ezüst(I)-N-heterociklusos karbén komplexek előállítása

Az ezüst(I)-N-heterociklusos karbén komplexeket *Lin* Ag₂O-os módszerét **[57]** alkalmazva állítottam elő, felhasználva a korábban preparált imidazólium zwitterionokat, a következő általános séma szerint.



25. reakcióséma: Az ezüst(I)-NHC komplexek általános előállítása.

1. táblázat: Ezüst(I)-N-heterociklusos bisz-karbén komplexek.

komplex	\mathbf{R}^1	R ²	kitermelés (%)
3a	Θ ₀₃ ς~~	\sim SO ₃ Na \otimes	60
3b	[⊖] 0 ₃ s-√	$\sim SO_3 Na $	nem izoláltam
3c	H ₃ C-	\sim SO ₃ Na $\stackrel{\Theta}{\sim}$	43
3d	H ₃ C	$\sim SO_3 \overset{\Theta}{\operatorname{Na}}$	64
3e	H ₃ C	\sim SO ₃ Na $\stackrel{\Theta}{\sim}$ Na	22
3f	[⊖] 0 ₃ s-√	\sim SO ₃ Na $\stackrel{\Theta}{\sim}$	nem izoláltam
3g	Θ_{O_3S} CH ₃ H ₃ C CH ₃	$H_{3C} \xrightarrow{O}_{CH_{3}} Na^{\bigoplus}_{Na}$	94
3h	Θ_{O_3S} CH ₃ H ₃ C CH ₃	$H_{3C} \xrightarrow{O}_{SO_{3}} Na^{\bigoplus}_{Na}$ $H_{3C} \xrightarrow{CH_{3}} Na$	77

A **3a-f** ezüst komplexeket a vízoldható karbén prekurzorok **1a-f** vizes oldatban Ag_2O -dal történő reakciójában szobahőmérsékleten állítottam elő, a **3g-h** komplexeket pedig reflux hőmérsékleten metanol-aceton elegyben történő kevertetéssel. Az ezüst komplexek előállítása minden esetben fény kizárásával, sötétben történt, ugyanis az $[Ag(NHC)_2]$ komplexek protikus oldószerben lassan bomlanak és a fénnyel történő megvilágítás gyorsítja a folyamatot. Az Ag^+ -ionok feleslegét a hozzáadott NaCl-dal történő lecsapással, majd azt követő szűréssel távolítottam el. Mutatja az Ag-karbén kötés erősségét, hogy Cl^- jelenlétében nem bomlott el.

Az ezüst minden esetben két N-heterociklusos ligandumot koordinál és a ligandum egyik szulfonsav csoportja a pozitív töltésű ezüstion ellenionjaként szerepel. Ezek a zwitterionos komplexek szilárd formában levegőre nem érzékenyek, sötétben tárolva hosszú ideig felhasználhatók karbén átadási reakciókban.

Az aril csoportot tartalmazó ezüst komplexeket (**3b** és **3f**) nem állítottam elő szilárd formában, ugyanis vizes oldatban lassan bomlanak, ezért ezeket közvetlenül az előállítást követően használtam fel a transzmetallálási lépésben.

Az előállított komplexek szerkezetazonosítását ¹H NMR, ¹³C NMR, ESI-TOF-MS technikával végeztem, valamint Na₃[Ag(BEtSI)₂] esetében röntgenkrisztallográfiás módszerrel is sikerült meghatározni a molekulaszerkezetet, ami a *14. ábrán* látható. A röntgendiffrakciós szerkezetvizsgálathoz szükséges egykristály MeOH/H₂O elegyből képződött.

59



14. ábra: Na₃[Ag(BEtSI)₂] ORTEP diagramja.

Az 14. ábrán látható, hogy a két karbén ligandum koplanáris és lineárisan koordinálódnak az ezüstionhoz, valamint az egyik szulfonsav csoport az ezüst(I)-kation ellenionjaként szerepel. A szilárd szerkezetet az ionos kölcsönhatások, valamint hidrogénkötések hálózata stabilizálja. Az ezüst speciális pozícióban található az inverziós centrumban. A kristályrács továbbá két molekula vizet és kétféle nátriumiont tartalmaz, tükrözve az etil-szulfonát lánc csekély aszimmetriáját. Az egyik típusú Na⁺-ion általános pozícióban van, négy oxigén atom fogja körül, kettő a szulfonsav csoport cisz-koordinált oxigénatomja és kettő a koordinálódott víz oxigén atomja. A másik típusú Na⁺-ion speciális pozícióban van, körülveszi a szulfonsav két transz-koordinált oxigénatomja valamint négy oxigénatom a vízből (15. ábra), és végtelen polimer hálózat alakul ki Na1/Na2=2/1 arányban.



15. ábra: A 3a 3D szerkezete, amely mutatja a [Ag(BEtSI)₂]•4H₂O egységekből kialakult polimer hálózatot.

Két szomszédos Ag-atom közötti távolság 5,638 Å, az Ag-C(2) közötti kötéshossz 2,066(5) Å, ami jól egyezik az irodalomban már közölt NHC-Ag-NHC kötéshosszakkal **[34]** (a részletes kötéstávolság és kötésszög értékek a Függelék 2.-ben megtalálhatók).

Lin Ag₂O-os módszerével állítottam elő a többi $[Ag(NHC)_2]$ karbén komplexet is. Az előállított ezüst komplexek képleteit a *16. ábrán* tüntettem fel.



16. ábra: Ezüst karbén transzfer komplexek.

Az Na₃[Ag(sIMes] (**3g**) és Na₃[Ag(sSIMes)] (**3h**) komplexek előállítását vízmentes metanolos szuszpenzióban végeztem. A klorid
felesleget a hozzáadott ezüst felesleg távolította el, és az egyik szulfonsav csoport a pozitív töltésű ezüstion ellenionjaként lesz jelen.



26. reakcióséma: A 3g előállítási sémája.

A **3g** és **3h** komplexek azonosításához felvettem az ESI-TOF MS spektrumokat, amelyben azonosítottam a $[M-2Na]^{2-}$ molekula-ion csúcsokat (528,038 Da illetve 530,055 Da), valamint a mért és számított izotópeloszlás teljesen megegyezett. (*17. ábra*)





A ¹³C NMR-ben kapott kémiai eltolódások jó egyezést mutatnak az irodalomban leírt analógokkal. Például *Arduengo* és munkatársai [56]

[Ag(IMes)₂]CF₃SO₃ komplex esetén kapott ¹³C NMR jeleinek eltolódása (δ/ppm) , illetve J csatolási állandói: 183,6 (dd, ¹J_{C109Ag} = 208,57 Hz, ${}^{1}J_{C107Ag} = 187,95Hz$) (NC_{*im*}-N); 124,1 (d ${}^{3}J_{CAg} = 5,39$ Hz) (CH_{*im*}), míg az esetében $Na_3[Ag(sIMes)_2]$ komplex tapasztalt pedig 182,8 ррт $(dd J_{C109Ag} = 205,9)$ Hz, ${}^{1}J_{C107Ag} = 178,4$ Hz) $(NC_{im}-N);$ 123,3 $(d, {}^{3}J_{CAg} = 5,4 \text{ Hz}) (CH_{im}).$

A H₂O-ban D₂O kapilláris alkalmazásával felvett ¹³C NMR spektrum egy részlete a *18. ábrán* látható. A karbén szénatom rezonancia jele két dublett, ugyanis az ezüstnek mindkét izotópja (¹⁰⁷Ag és ¹⁰⁹Ag) felhasítja a jelet.



18. ábra: A **3g** vízben D₂O kapilláris jelenlétében felvett ¹³C-NMR spektrumában látható karbén jel.

4.4. Arany(I)-N-heterociklusos karbén komplexek előállítása

A kívánt arany(I)-NHC komplexeket az ezüst(I)-NHC komplexekből karbén átadási reakciókkal kaptam a *Wang* és *Lin* által közölt módszer alapján [**57**].

A **3a-f** ezüst-karbén komplexek és [AuCl(tht)] komplex közötti vizes közegben végrehajtott reakció mono- [AuCl(NHC)] és bisz-karbén [Au(NHC)₂] komplexek keverékét eredményezte. A bisz-karbén komplexek kevéssé oldódnak metanolban és etanolban. Az oldalláncban alkil csoportot tartalmazó mono-karbén komplexek vizes oldatban lassan a megfelelő biszkarbén komplexszé alakulnak át. Ezt az oldat lila elszíneződése is kíséri, amit nagy valószínűséggel az oldatban megjelenő arany kolloidok okoznak. Azonban NaCl, NaPF₆, NaOH vagy H₂SO₄ jelenléte stabilizálja a monokarbén komplexek oldatát. Az aril csoportot tartalmazó mono-karbén komplexek bomlása jelentősen gyorsabban következik be. Például Na₂[AuCl(EtPhBSI)] komplex teljes bomlása D₂O-ban szobahőmérsékleten 24 óra alatt bekövetkezett. Az Na₂[AuCl(PhPrBSI)] komplexet nem sikerült előállítani, csupán a Na₃[Au(PhPrBSI)₂] bisz-karbén komplexet. A termékek NMR vizsgálatok segítségével egyértelműen azonosíthatók. A mono-karbén komplexeket ¹H, ¹³C NMR-rel és ESI-TOF MS-sel jellemeztem, a biszkarbéneket ¹H, ¹³C NMR-rel és két esetben röntgendiffrakcióval azonosítottam. Az arany(I)-N-heterociklusos karbén komplexek esetén a kitermeléseket a 2. *táblázatban* összegeztem.

	[AuCl(NHC)] / [Au(NHC) ₂]	kitermelés (%)
1	4a / 5a 89 : 11	79
2	4b / 5b 83 : 17	82
3	4c / 5c 82 : 18	80
4	4d / 5d 80 : 20	47
5	4e / 5e 91 : 9	59
6	4f / 5f 0 : 100	34
7	4g / 5g 100 : 0	84
8	4h / 5h 100 : 0	83

2. táblázat: Arany(I)-N-heterociklusos karbén komplexek kitermelése.

A ¹³C NMR spektrumokban az arany(I)-N-heterociklusos karbén komplexekben a karbén szénatomnak megfelelő rezonancia jelek (Au-C) 194,9-166,0 *ppm* között találhatók (*3. táblázat*).

	komplex	$\delta_{\rm C}({\rm Au-C})$	komplex	$\delta_{\rm C}({\rm Au-C})$
1	/10	168 1	50	178 0
1	та	100,1	Ja	170,7
2	4b	166,0	5b	184,2
3	4 c	167,5	5c	183,7
4	4d	166,9	5d	182,9
5	4e	167,1	5e	183,3
6	4f	nem képződött	5f	181,9
7	4 g	172,8	5g	nem képződött
8	4h	194,9	5h	nem képződött

3. táblázat: A karbén szén ¹³C NMR kémiai eltolódása az arany(I) mono- és bisz-karbén komplexek esetén.

Oldószer: D₂O (1-6), MeOH/D₂O kapilláris (7), MeOD (8).

Az **5a** egykristály H₂O/MeOH elegyből kristályosodott ki, a komplex szerkezetét a *19. ábra* mutatja. Az **5a** komplex izostrukturális a **3a** komplexszel, majdnem teljesen azonos az elemi cella mérete. Két szomszédos arany atom közötti távolság 5,594(10) Å, az Au-C(2) kötéshossz pedig 2,025(10) Å. (A részletes kötéstávolság és kötésszög értékek a Függelék 2.-ben megtalálhatók). Az adatok nem utalnak Au-Au kölcsönhatásra.



19. ábra: Na₃[Au(BEtSI)₂] ORTEP diagramja.

Az Na₂[AuCl(sIMes)] és Na₂[AuCl(sSIMes)] komplexeket a megfelelő ezüst(I)-NHC komplexekből abszolút metanol/aceton elegyben [AuCl(tht)]-nel történő karbén átadási reakcióban állítottam elő. Szűrést követő teljes szárazra párlás után 84%-os, illetve 83%-os kitermeléssel állítottam elő a vízben kiválóan oldódó mono-karbén komplexeket. Ezek ¹³C NMR spektruma jól egyezik az irodalomban már megjelent, nem vízoldható analógokéval. Nolan és munkatársai [AuCl(IMes)] és [AuCl(SIMes)] karbén szén, illetve imidazol szén atomok rezonancia jeleit írták le: 173,42 ppm, 122,17 ppm és 195,03 ppm, 50,67 ppm. Na₂[AuCl(sIMes)] és Na₂[AuCl(sSIMes)] komplexek esetén ezek a rezonancia jelek 172,8 ppm, 124,3 ppm illetve 194,9 ppm, 51,1 ppm. A karbén szénatom rezonancia jelét a következő spektrumok mutatják.



20. ábra: A 4g D₂O-ban felvett ¹³C NMR spektrumában látható karbén jel.



21. ábra: A 4h D₂O-ban felvett ¹³C NMR spektrumában látható karbén jel.

Az ESI-TOF MS spektrumban a kloridion eltávozása után visszamaradó $[M-2Na]^{2-}$ molekulaion-csúcsot azonosítottam, **4g** esetén 347,018 Da, **4h** esetén 348,021 Da, valamint e komplexek esetén is a mért és számított izotópeloszlás teljesen megegyezett.

4.5. Az arany(I)-N-heterociklusos karbén komplexek alkalmazása alkinek hidratálási reakciójában

Vízben nem oldódó alkinek hidratálása vízoldható arany(I)-N-heterociklusos karbén komplexekkel

Laguna és munkatársai korábban már vizsgálták vízoldható arany(I)komplexek katalitikus tulajdonságait alkinek hidratálási reakciójában. Katalizátorként az arany mono-, di- és tri-szulfonált tercier trifenilfoszfánnal [AuCl(PR₃)] (PR₃=*m*tppms, *m*tppds és *m*ttpts) alkotott vízoldható komplexeit használták, amelyek kénsav ko-katalizátor jelenlétében kiváló katalitikus tulajdonságot mutattak [**72**]. Később *Leyva* és *Corma* az arany tercier-foszfán komplexek kitűnő katalitikus aktivitását tapasztalta szobahőmérsékleten sav jelenléte nélkül is [**73**]. *Nolan* vízben nem oldható arany(I)-NHC komplexeket 50-100 *ppm* közötti koncentrációban is katalitikusan aktívnak találta különböző alkinek hidratálásában [**82**].

Az optimális reakciókörülmények meghatározása céljából részletesen megvizsgáltam a fenilacetilén hidratálását.



27. reakcióséma: Fenilacetilén hidratálása.

Kezdetben *Laguna* és munkatársai nyomán MeOH/H₂O 5:1 arányú elegyben végeztem a reakciót. Megvizsgáltam a H₂SO₄ segédkatalizátor hatását is a konverzióra **[72]**. Az eredményeket a *4. táblázatban* foglaltam össze.

	katalizátor (mol%)	ko-katatalizátor (mol%)	t (h)	konverzió (%)	TOF (h ⁻¹)
1	0	H_2SO_4 (10)	3,0	0	0
2	0,5	0 0,5 9		36	
3	2,0	0 0,5 20		20	
4	2,0	$H_2SO_4(10)$	0,5	40	40
5	2,0	$H_2SO_4(20)$	1,0	44	44
6	0,1	$H_2SO_4(20)$	3,0	31	102
7	0,1	$H_2SO_4(10)$	6,0	43	72
8	0,1	$H_2SO_4(10)$	48	94	20
9	1,0	AgOTf (1)	1,0	5	5
10	1,0	AgOTf (1) $H_2SO_4(20)$	4,0	1,6	0,4

4. *táblázat:* Fenilacetilén katalitikus hidratálása **4a** komplexszel, a kokatalizátor hatása.

Reakciókörülmények: 1 mmol fenilacetilén, 5 mL MeOH, 1 mL H₂O vagy 0,2 M H₂SO₄, reflux.

Minden esetben Markovnyikov típusú addíció játszódott le, azaz metil-keton képződése volt kedvezményezett 100%-os szelektivitással. A reakcióelegyben anti-Markovnyikov termék (aldehid) képződését még nyomokban sem lehetett kimutatni.

A 22. ábrán a fenilacetilén hidratálásakor a konverziót ábrázoltam az idő függvényében. 2 mol% **4a** katalizátor és 10 mol% kénsav jelenlétében 3 óra alatt közel teljes átalakulás (95%) érhető el. Hasonló érték 0,1 mol% **4a** katalizátorral ugyancsak 10 mol% kénsav hatására 48 óra alatt volt elérhető. Híg oldatban a reakció lelassul ugyan, de hosszabb reakcióidő alatt majdnem teljes átalakulás érhető el.



22. ábra: Fenilacetilén hidratálása 4a komplexszel.

Reakciókörülmények: 1 mmol fenilacetilén, 5 mL MeOH, 2 mol% 4a, reflux,
(●) 1 mL 0,2 M H₂SO₄. ill. (▲) 1 mL H₂O.

A jelenlévő sav ko-katalizátor (H_2SO_4) megnöveli a hidratálási reakció sebességét (4. *táblázat*, 3. sor összevetve 4., 5. sorral). Az adott reakciókörülmények között 10 mol% kénsav megduplázza a konverziót, azonban a savkoncentráció további növelése nem okoz további jelentős konverziónövekedést. Amint a 4. *táblázat* első sorából kitűnik, a kénsav önmagában, [AuCl(NHC)] nélkül katalitikusan nem aktív.

Feltételezhetően a sav meggyorsítja a katalitikusan aktív [Au]⁺ részecskék kialakulását. Megpróbáltam a katalitikusan aktív [Au]⁺ komplex előállítását úgy, hogy a **4a** komplexet 1:1 arányban reagáltattam ezüst-trifláttal (AgOTf) szobahőmérsékleten (vízben egy órán keresztül kevertettem). A reakció sémája a következő:



28. reakcióséma: A 4a és AgOTf közötti reakció.

Összekeverés után azonnal fehér AgCl csapadék alakult ki, az oldat színe lilára változott és fémkiválás volt tapasztalható (ez a katalizátor bomlására utal), amit kiszűrtem, a szűrletet pedig fenilacetilén hidratálására használtam fel, azonban nem tapasztaltam aktivitásnövekedést. 2 mol% **4a** MeOH/H₂O 5:1 elegyben, fél óra után csak 13% konverzió érhető el, ami kevesebb, mint a tiszta vízben tapasztalt 20%-os érték. A kénsav és az AgOTf együttes használata a katalitikus aktivitás teljes elvesztését okozta, amint azt a következő ábrán is láthatjuk.



23. ábra: Fenilacetilén hidratálása, a H₂SO₄ segédkatalizátor hatása.

Reakciókörülmények: 1 mmol fenilacetilén, 5 mL MeOH, 1 mol% 4a, reflux. (■) 10 mol% H₂SO₄; (□) 20 mol% H₂SO₄; (▲) 2 mol% AgOTf;
(●) 1 mol% AgOTf + 20 mol% H₂SO₄.

A **4a** komplexet reagáltattam AgBF₄-tal fenilacetilén jelenlétében, szintén megjelent az AgCl csapadék. Ebben az esetben sárga színű oldatot kaptam, azonban a hidratálási reakciót nem katalizálta. Az AgOTf és AgBF₄ különböző hatása nem egyedülálló, valószínűleg a triflátion erősebb koordinációs készségének köszönhető. A fenilacetilén hidratálása NaOH jelenlétében sem volt kivitelezhető. Ez az inhibíció valószínűleg azzal magyarázható, hogy stabilis Na₂[Au(OH)(**1a**)] képződik, hasonlóan a nemrég *Nolan* és munkatársai által leírt [Au(OH)(IPr)] komplex esetéhez **[93]**.

Az oldószer hatását a fenilacetilén **4a** hidratálási reakciójára különböző arányú MeOH/H₂O elegyekben vizsgáltam. A legjobb eredményt MeOH/H₂O 1:1 arányú elegyében tapasztaltam. Tiszta vízben eléggé kis konverzió érhető csak el, ami a szubsztrátum vízben való csekély oldékonyságával magyarázható.

	oldószer	(v/v)% H ₂ O	konv.(%)	TOF (h ⁻¹)
1	MeOH	~0	3	0,45
2	MeOH/H ₂ O 1:4	80	63	11
3	MeOH/H ₂ O 1:1	50	88	15
4	MeOH/H ₂ O 4:1	20	75	13
5	H ₂ O	100	17	3

5. táblázat: Az oldószer hatása a fenilacetilén hidratálására.

Reakciókörülmények: 1 mmol fenilacetilén, 2 mol% **4a**, V(MeOH+H₂O)= 5 mL, 64°C, 3 h.

A különböző alifás és aromás terminális alkinek reaktivitását 0,5 és 2 mol% 4a katalizátor jelenlétében tanulmányoztam. A reakciók időbeli függését a 24. ábrán és a 25. ábrán mutatom be. Amint az ábrákból és a 6. táblázatból is kitűnik, a komplex katalitikusan aktívnak bizonyult mind alifás, mind aromás terminális alkinek esetén, azonban internális alkinek (1-fenil-1-propin, difenilacetilén) hidratálását nem katalizálta. А legreaktívabb szubsztrátumnak a 4-etinil-anizol bizonyult, 0,1 mol% 4a hatására fél óra alatt 400 h⁻¹ TOF értéket kaptam. A legnagyobb TOF értékeket elektronban gazdag alifás és aromás alkinek esetén tapasztaltam. Ez megfelel annak az elképzelésnek, hogy a katalitikus ciklus elején az alkin π koordinációja történik meg.



24. ábra: Terminális alkinek hidratálása 2 mol% 4a komplexszel.



25. ábra: Terminális alkinek hidratálása 0,5 mol% 4a komplexszel.*Reakciókörülmények:* 1 mmol alkin, 5 mL MeOH, 1 mL H₂O, reflux.

	alkin	kat. (mol%)	konv. (%)	TOF (h ⁻¹)
	fanilaaatilán	0,5	10	40
1	Tennacethen	2	20	20
	1 stinil toluol	0,5	6	24
2	4-etimi-toiuoi	2	19	19
-	4-etinil-anizol	0,1	20	400
3		0,5	35	140
		2	55	55
	1 hovin	0,5	51	204
4	1-nexin	2	48	48
_	1 alttin	0,5	23	94
5	1-oktin	2	52	52

6. táblázat: Terminális alkinek hidratálása 4a komplexszel.

Reakciókörülmények: 1 mmol alkin, 5mL MeOH, 1 mL H₂O, 30 min, reflux.

A különböző Au(I)-NHC komplexek katalitikus tulajdonságait fenilacetilén hidratálási reakciójában vizsgáltam, MeOH/H₂O 1:1 arányú elegyben. A három órás reakcióidő után kapott eredményeket a 7. *táblázatban* összegeztem.

7. táblázat: Fenilacetilé	n hidratálása	különböző	Au(I)-NHC	komplexszel.
---------------------------	---------------	-----------	-----------	--------------

katalizátor	konv. (%)	$TOF(h^{-1})$
4 a	88	15
4b	79	13
4 c	93	16
4d	61	10
4e	94	16
4 g	100	17
4h	100	17

Reakciókörülmények: 1 mmol fenilacetilén, 0,02 mol [Au], 2,5 mL MeOH, 2,5 mL H₂O, reflux, 3h.

Az alkalmazott reakciókörülmények között 3 óra után a legaktívabbnak a **4g** és **4h** komplexek bizonyultak, illetve a legkisebb aktivitást a **4d** komplex mutatta. A hidratálási reakciók esetén kapott konverziókat az idő függvényében a *26. ábrán* mutatom be.



26. ábra: Fenilacetilén hidratálása Au(I)-NHC komplexekkel. *Reakciókörülmények:* 1 mmol fenilacetilén, 0,02 mol [Au], 2,5 mL MeOH,
2,5 mL H₂O, reflux.

Más terminális alkinek hidratálásában és különböző koncentrációban is vizsgáltam a **4g** katalitikus aktivitását. Az eredményeket a *8. táblázatban* foglaltam össze.

	alkin	4 g	H ₂ SO ₄	idő	konv.	TOF
		(mol%)	(mol%)	(min)	(%)	(h ⁻¹)
1	fenilacetilén	0,1	-	30	13	260
2	fenilacetilén	0,1	-	60	22	220
3	fenilacetilén	0,1	-	90	31	206
4	fenilacetilén	0,1	-	120	36	180
5	fenilacetilén	0,2	-	120	52	130
6	fenilacetilén	0,4	-	120	95	119
7	fenilacetilén	0,1	10	30	83	1660
8	fenilacetilén	0,1	10	60	97	970
9	fenilacetilén	0,1	10	90	99	660
10	4-etinil-toluol	0,1	-	30	16	320
11	4-etinil-toluol	0,1	-	60	22	220
12	4-etinil-toluol	0,1	-	90	28	187
13	4-etinil-toluol	0,1	10	30	80	1600
14	4-etinil-toluol	0,1	10	60	94	940
15	4-etinil-toluol	0,1	10	90	95	633
16	4-etinil-anizol	0,1	-	30	38	760
17	4-etinil-anizol	0,1	-	60	81	810
18	4-etinil-anizol	0,1	-	90	98	653
19	4-etinil-anizol	0,1	10	30	78	1560
20	4-etinil-anizol	0,1	10	60	91	910
21	4-etinil-anizol	0,1	10	90	100	666

8. táblázat: Aromás alkinek hidratálása 4g katalizátorral.

Reakciókörülmények: 5 mmol alkin, 0,005 mmol [Au], 2,5 mL MeOH, 2,5 mL H₂O vagy 2,5 mL 0,2 M H₂SO₄, reflux.

Amint a 8. *táblázatból* kitűnik, mindhárom aromás csoportot tartalmazó alkin kénsav jelenlétében közel 100%-ban átalakul a megfelelő metil-ketonná. A **4g** katalizátor jelenlétében a legreaktívabb a 4-etinil-anizol (18. sor). A kénsav nélküli reakciókban az aromás szubsztrátumok reaktivitását a 27. *ábra* mutatja.





Fontos kiemelni, hogy a reakció közel teljes lejátszódásához nincs szükség sem sav segédkatalizátorra, sem a klorid eltávolítását előidéző ezüst(I)-vegyület hozzáadására. 4-Etinil-anizol esetén 98% konverzió érhető el [szubsztrátum]/[katalizátor] = 1000 esetén sav hozzáadása nélkül (8. táblázat 18. sor). A sav jelenléte azonban előnyös, minden esetben konverziónövelő hatást tapasztaltam (8. táblázat 7-9., 13-15., 19-20. sor) ugyanakkor a kénsav [Au(I)NHC] nélkül katalitikusan teljesen inaktív a vizsgált szubsztrátumok mindegyike esetén. A katalizátor koncentrációjának növelése növelte a reakció sebességét, és 0,4 mol% katalizátorral, sav nélkül, két óra alatt közel teljes konverzió érhető el (6. sor) még a legkevésbé reaktív fenilacetilén esetén is. A hígítás hatását a reakciósebességre mutatja a 28. *ábra*, ahol a katalizátorra nézve 1000-szeres (<u>a</u> görbe) és 770-szeres (<u>b</u> görbe) a szubsztrátum felesleg. A katalizátor és a szubsztrátum abszolút koncentrációja a két esetben teljesen különböző. Első esetben (<u>a</u> görbe) a katalizátor koncentrációja 1,0·10⁻³ mol/dm³, a másodikban (<u>b</u> görbe) viszont 1,3 10⁻⁴ mol/dm³. A második koncentráció 100 *ppm* **4g** katalizátor közé sorolható, amelyek savmentes körülmények között is igen aktívak [**73, 82**]. Híg oldatban a reakció lelassul, azonban a konverzió csaknem teljes.

Az első félóra utáni konverzióból számolt kezdeti óránkénti katalitikus ciklusszámra (TOF) viszonylag nagy értéket kaptam; 260 h⁻¹ és 760 h⁻¹ között változik a sav nélküli reakciókban, és 1560-1660 h⁻¹ közötti érték kénsav jelenlétében. *Laguna* és munkatársai hasonló körülmények között fenilacetilén esetén 1000 h⁻¹, illetve 1060 h⁻¹ TOF értékeket kaptak az általuk előállított vízoldható arany(I)-alkinil komplexekkel ([Au(C=CR₁)(*m*tppts)], illetve [Au(C=CR₂)(*m*tppts)] (R₁=*terc*-butil, R₂=3-tiofenil).



28. ábra: A 4-etinil-anizol hidratálása 4g katalizátorral.

Reakciókörülmények: (\blacktriangle) 5,0 mmol 4-etinil-anizol, 0,005 mmol 4g, 2,5 mL MeOH, 2,5 mL H₂O, reflux; (•) 0,5 mmol 4-etinil-anizol, 6,5·10⁻⁴ mmol 4g, 2,5 mL MeOH, 2,5 mL H₂O, reflux.

A **4h** komplex szintén kiváló katalitikus aktivitást mutat az aromás alkinek hidratálási reakciójában. Az eredményeket a *9. táblázatban* foglaltam össze. A reakció kivitelezéséhez nincs szükség ko-katalizátorra, azonban 10% kénsav ez esetben is jelentősen megnöveli a konverziót; 30 perc alatt 99% konverzió és 1980 h⁻¹ TOF érhető el mindhárom vizsgált szubsztrátum esetén (4., 8., 12. sor).

	alkin	$H_2SO_4(mol\%)$	idő(min)	konv.(%)	TOF(h ⁻¹)
1	fenilacetilén	-	30	12	240
2	fenilacetilén	-	60	20	200
3	fenilacetilén	-	90	45	300
4	fenilacetilén	10	30	99	1980
5	4-etinil-toluol	-	30	30	600
6	4-etinil-toluol	-	60	38	380
7	4-etinil-toluol	-	90	64	349
8	4-etinil-toluol	10	30	99	1980
9	4-etinil-anizol	-	30	53	1060
10	4-etinil-anizol	-	60	82	820
11	4-etinil-anizol	-	90	91	606
12	4-etinil-anizol	10	30	99	1980

9. táblázat: Aromás alkinek hidratálása 0,1 mol% 4h katalizátorral.

Reakciókörülmények: 5 mmol alkin, 0,005 mmol (0,1 mol%) **4h**, 2,5 mL MeOH, 2,5 mL H₂O vagy 2,5 mL 0,2 M H₂SO₄, reflux.

A fenilacetilén **4g** komplex által katalizált hidratálása 40°C alatt nagyon lassú, a konverzió exponenciálisan nőtt a hőmérséklet emelésével (29. ábra).



29. ábra: Fenilacetilén 4g katalizált hidratálásának hőmérsékletfüggése. *Reakciókörülmények:* 5 mmol fenilacetilén, 0,005 mmol 4g, 2,5 mL MeOH,
2,5 mL 0,2 M H₂SO₄, 3h.

A linearizált Arrhenius egyenletnek megfelelően ábrázoltam a különböző hőmérsékleten meghatározott TOF logaritmusát a hőmérséklet reciprok értékeinek függvényében (*30. ábra*). Az illesztett egyenes meredekségéből kiszámolható egy ún. látszólagos aktiválási energia $E_a = 45,6$ kJ/mol. Azonban a reakció pontos mechanizmusa még nem ismert, valószínűsíthető, hogy több elemi lépésből áll, éppen ezért ez az érték csupán a reakciósebesség átlagos hőmérsékleti együtthatójának tekinthető. Az aktiválási energia helyett helyesebb a reakció hőmérséklet érzékenységére jellemző adatként kezelni ezt az értéket.



30. ábra: Az Arrhenius egyenlet linearizált formája.

Azzal a céllal, hogy meghatározzam, használhatók-e a **4g** és **4h** komplexek tiszta vízben a hidratálási reakció megvalósításához, tanulmányoztam a víz koncentrációjának hatását a metanolos elegyekben a fenilacetilén hidratálására. Eredményeimet a *10. táblázatban* foglaltam össze.

10. táblázat: Fenilacetilén hidratálása különböző MeOH/H₂O elegyekben.

	(v/v)% H ₂ O	konv. (%)	TOF(h ⁻¹)		
1	~0	98	49		
2	25	91	46		
3	50	99	50		
4	75	97	49		
5	100	90	45		
Reakciókörülmények: 0,5 mmol fenilacetilén,					
	~	,	,		
2 m	nol% 4g , V _{H2O+Me}	$_{\rm DH}$ = 3 mL, reflux,	1h.		
2 m	nol% 4g , V _{H2O+Met} (v/v)% H ₂ O	_{DH} =3 mL, reflux, konv. (%)	1h. TOF(h⁻¹)		
2 m	nol% 4g , V _{H2O+Me} (v/v)% H ₂ O ~0	DH = 3 mL, reflux, konv. (%) 68	1h. TOF(h⁻¹) 680		
2 m 6 7	$ \begin{array}{c} \text{hol}\% \ \mathbf{4g}, \ \mathbf{V}_{\text{H2O+Met}} \\ (\mathbf{v}/\mathbf{v})\% \ \mathbf{H}_2\mathbf{O} \\ \hline \hline \hline \hline \hline 25 \end{array} $	DH = 3 mL, reflux, konv. (%) 68 47	1h. TOF(h⁻¹) 680 270		
2 m 6 7 8	$ \begin{array}{c} \text{hol}\% \ \mathbf{4g}, \ \nabla_{\text{H2O+Met}} \\ (\mathbf{v}/\mathbf{v})\% \ \mathbf{H_2O} \\ \hline \hline 25 \\ 50 \end{array} $	DH = 3 mL, reflux, konv. (%) 68 47 22	TOF(h ⁻¹) 680 270 220		
2 m 6 7 8 9	$ \begin{array}{c} \text{hol} & \mathbf{4g}, \mathbf{V}_{\text{H2O+Med}} \\ \hline (\mathbf{v}/\mathbf{v})\mathbf{\%} \mathbf{H}_{2}\mathbf{O} \\ \hline ~0 \\ \hline 25 \\ \hline 50 \\ \hline 75 \\ \end{array} $	DH = 3 mL, reflux, konv. (%) 68 47 22 8	TOF(h ⁻¹) 680 270 220 80		

Reakciókörülmények: 5 mmol fenilacetilén, 0,1 mol% **4g**, $V_{H2O+MeOH} = 5$ mL, reflux, 1h.

Kis szubsztrátum koncentráció (0,16 M) esetén 2 mol% katalizátor jelenlétében majdnem teljes konverzió (98%) érhető el tiszta metanolban (nem vízmentesített). Ugyanez tapasztalható, ahogy növeljük az oldószerelegy víztartalmát. Tehát megállapítható, hogy a katalizátor hasonlóan aktív vízben is. Azonban, ha megnöveljük a szubsztrátum koncentrációját (1M-ra) és csupán 0,1 mol% katalizátort alkalmazunk, akkor a víz koncentrációjának növelésekor az elegyben a konverzió jelentősen csökken, tiszta vízben csupán 0,06% konverzió érhető el. Ez a fenilacetilén vízben való kis oldhatóságával magyarázható, ugyanis ekkor már kétfázisú elegyet kapunk, amelyikben a katalizátor és a szubsztrátum külön fázisban található. Az ilyen kétfázisú rendszerekben a reakció a két fázis határán játszódik le, a vizes fázisban lévő katalizátor relatív koncentrációja meghatározza a reakció sebességet.

Érdemes megjegyezni, hogy ezek a katalizátorok levegőn, szilárd formában hosszú ideig megőrzik katalitikus aktivitásukat. Ezt támasztja alá, amint a *31. ábrán* is láthatjuk, hogy mérési hibahatáron belül azonos katalitikus aktivitás érhető el a **4g** katalizátorral 8 hónap levegőn történő tárolás után is.



31. ábra: Fenilacetilén hidratálása 4g katalizátorral.

Reakciókörülmények: 0,5 mmol fenilacetilén, 0,01 mmol 4g, 1,5 mL MeOH,
1,5 mL H₂O, reflux. (•) 1. reakció, (•) 2. reakció az 1. reakció megismételve
8 hónappal később ugyanazzal a katalizátorral.

Az új arany(I)-NHC komplexeket alkalmaztam katalizátorként vizesszerves kétfázisú hidratálási reakciókban is. Ezekben a reakciókban a termékek és a kiindulási anyag a szerves fázisban, a katalizátor a vizes fázisban találhatók, könnyen elválaszthatók egymástól és a katalizátor újrahasznosításra is lehetőség nyílik.

Megvizsgáltam a **4g** és **4h** katalizátorok aktivitását vizes-szerves kétfázisú rendszerben fenilacetilén hidratálási reakciójában. H₂O/toluol 1:1 kétfázisú rendszerben 1 óra alatt 2 mol% **4h** katalizátorral csupán 2% konverzió érhető el. Azonban, ha metanolt adtam a rendszerhez és H₂O/MeOH/toluol 1:1:1 elegyben az előbbiekkel azonos reakciókörülmények mellett vizsgáltam a reakciót, 9% konverziót értem el 1 óra alatt.

Megállapítható, hogy a két fázis jelenléte nagymértékben csökkenti a konverzió értékét. Míg 2 mol% **4g** katalizátor alkalmazásával sav

segédkatalizátor nélkül egyfázisú reakcióban 0,5 óra alatt 95% konverzió érhető el, addig -azonos reakciókörülményeket alkalmazva- kétfázisú reakcióban azonos idő alatt csupán 10% konverzió volt tapasztalható. A kétfázisú reakciók időbeni lefutását a *32. ábra* mutatja, amelyen feltüntettem a 20% konverzió elérésekor számolt TOF értékeket is.



32. ábra: Fenliacetilén hidratálása vizes-szerves kétfázisú rendszerben. *Reakciókörülmények:* 2,5 mL MeOH, 2,5 mL H₂O, 2,5 mL toluol, reflux;
(▲) 0,5 mmol fenilacetilén, 0,01 mmol 4g; (♦) 0,5 mmol fenilacetilén, 0,01 mmol 4h; (●) 5 mmol fenilacetilén, 0,005 mmol 4h.

Mivel a kétfázisú reakciókban lehetőség van a katalizátor szubsztrátumtól való elválasztására és újabb katalitikus reakcióban történő felhasználására, megvizsgáltam a **4g** katalizátor újrahasznosíthatóságát 4-etinil-anizol hidratálási reakciójában. A két óra reakcióidő után kapott konverziókat a *33. ábrán* mutatom be. Három egymást követő ciklusban megfigyelhető ugyan a katalizátor aktivitásának csökkenése, azonban megállapítható, hogy a katalizátor több (jelen esetben 3) katalitikus ciklusban is eredményesen felhasználható.



33. ábra: A 4g újrahasznosítása 4-etinil-anizol hidratálási reakciójában. *Reakciókörülmények:* 0,25 mmol 4-etinil-anizol, 0,02 mmol (8 mol%) 4g, 1,5 mL MeOH, 1,5 mL (15 mol%) H₂SO₄, 1,5 mL toluol, 1 h, reflux.

A terminális alifás alkinek közül az 1-oktin hidratálását vizsgáltam, amely kiváló reaktivitást mutatott az alkalmazott reakciókörülmények között. 0,5 illetve 1 mol% **4h** katalizátor jelenlétében 89-100% konverzió érhető el 1,5 óra alatt, ko-katalizátor hozzáadása nélkül. A legnagyobb elért TOF értékek 400 h⁻¹ **4g** illetve 354 h⁻¹ **4h** esetében, amint az a *11. táblázatban* is látható (3. és 6. sor).



29. reakcióséma: 1-Oktin hidratálása.

	katalizátor	kat. (mol%)	idő (min)	konv. (%)	TOF (h ⁻¹)
1	4h	1	30	95	190
2	4h	1	60	98	98
3	4h	0,5	30	89	354
4	4h	0,5	60	97	194
5	4h	0,5	90	99	132
6	4 g	0,5	30	100	400

11. táblázat: 1-Oktin hidratálása.

Reakciókörülmények: 1 mmol 1-oktin, 2,5 mL MeOH, 2,5 mL H₂O, reflux.

Az internális alkinek közül a difenilacetilénre esett a választás. Az alkalmazott reakciókörülmények között lassú reakcióról beszélhetünk még segédkatalizátor jelenlétében is. Összehasonlítottam a **4g** és **4h** katalitikus aktivitását a difenilacetilén hidratálásában. Az alkalmazott reakciókörülmények között a **4h** katalitikusan aktívabbnak mutatkozott (*34. ábra*). 5 mol% **4h** katalizátorral kénsav ko-katalizátor jelenlétében 38% 2-fenil-acetofenon képződött a következő reakcióséma szerint:



30. reakcióséma: Difenilacetilén hidratálása.



34. ábra: Difenilacetilén hidratálása 4g és 4h komplexszel.

Reakciókörülmények: 1 mmol difenilacetilén, 0,01 mmol [Au], 2,5 mL MeOH, 2,5 mL H₂SO₄, reflux.

	1 4				• 1//		TOP
	kat.	V(MeOH)	V(0,2 M	$H_{2}SO_{4}$	100	konv.	IOF
	(mol%)	(mL)	(H_2SO_4) (mL)	(mol%)	(h)	(%)	(h ⁻¹)
1	1	2,5	2,5	50	3	11	3,6
2	1	2,5	2,5	50	6	22	3.6
3	1	7	0,5	10	2	7	3,5
4	1	7	0,5	10	3	11	3,6
5	1	7	0,5	10	6	20	3,6
6	5	5	2,5	50	2	15	1,5
7	5	5	2,5	50	3	24	1,6
8	5	5	2,5	50	6	38	1,3

12. táblázat: Difenilacetilén hidratálása 4h komplexszel.

Reakciókörülmények: 1 mmol difenilacetilén, reflux.

Vízben oldódó alkin, a propargil-alkohol hidratálása vízoldható arany(I)-Nheterociklusos karbén komplexekkel

A propargil-alkohol jól oldódik vízben, hidratálását szerves oldószer hozzáadása nélkül tanulmányoztam, vizes oldatokban. A reakció nagy hozammal a megfelelő α-hidroxi-ketont (hidroxi-aceton) eredményezte (*31. reakcióséma*), a Markovnyikov típusú vízaddíciónak megfelelően. A reakció előrehaladását a vizes oldat ¹H NMR spektruma segítségével követtem nyomon, a reakcióterméket ¹³C NMR spektruma alapján is azonosítottam.



31. reakcióséma: Propargil-alkohol hidratálása.



35. ábra: Propargil-alkohol hidratálása 4g és 4h komplexekkel.

Reakciókörülmények: 5,0 mmol propargil-alkohol, 2,5 mL 0,2 M H_2SO_4 , 60°C, 1h.

A propargil-alkohol **4g** és **4h** komplexek által katalizált hidratálásából megállapítható, hogy mindkét komplex aktív, azonban **4h** katalitikus aktivitása jóval nagyobb (*35. ábra*). A propargil alkohol hidratálásakor kapott konverzió értékeket az idő függvényében mutatom be a *36. ábrán*. Láthatjuk, hogy a reakciók nagy kezdeti sebességgel indulnak, ami egy telítési görbébe megy át, alacsony katalizátor koncentrációk esetén már 30-40% konverziónál. Azonban 1 mol% **4h** katalizátor esetén 5 mmol propargilalkohol 1,5 óra alatt 60°C-on 95%-ban átalakul hidroxi-acetonná, ami a katalizátor szintetikus kémiában való használhatóságát is bizonyítja.



36. ábra: A propargil- alkohol hidratálása vizes közegben **4h** komplexszel. *Reakciókörülmények:* 5 mmol propargil-alkohol, 5 mL 0,2 M H₂SO₄, 60°C.

Fontos kérdés a MeOH/H₂O elegyben végrehajtott hidratálás mechanizmusa, vajon a MeOH részt vesz-e a reakcióban? Az eddig megjelent közleményekben az arany(I) katalizált alkin hidratálási reakcióban egyrészt teljes egyetértés van a metanol, mint oldószer aktív szerepéről. Másrészt, különböző javaslatok vannak a reakció mechanizmusát tekintve. Egyik lehetséges útvonal enoléter és ketál intermedierek képződését tételezi fel, amelyek végül ketonokhoz vezetnek **[94]**. Egy másik lehetőség a víz

közvetlen támadása a koordinálódott alkinre [70]. Nemrég *Leyva* és *Corma* arany kationos foszfán komplexekkel az enoléter ketál útvonalat támasztották alá. A **4g** és **4h** katalizátorokkal végzett propargil-alkohol hidratálását homogén vizes oldatban végeztem metanol hozzáadása nélkül. Ez alapján elmondható, hogy a víz közvetlen támadása a koordinálódott alkinre lehetséges, tulajdonképpen a kizárólag vizes fázisban végrehajtott reakciók esetén ez az egyetlen lehetséges útvonal. Emellett egyetlen reakcióban sem volt kimutatható bármilyen köztitermék jelenléte. Metil-ketonon kívül nem volt más azonosítható termék. Ez azonban nem zárja ki a metanol addicióját a MeOH/H₂O elegyben végrehajtott reakciókban. Tiszta vizes oldatokban várhatóan a víz közvetlen támadása történik meg az [Au(alkin)]⁺ kationos komplexre, azonban ezeket az intermediereket nem azonosítottam. További alapos vizsgálatok szükségesek ahhoz, hogy ezek kinetikai hatását értelmezhessük.

V. Összefoglaló

Doktori munkám célja vízoldható arany(I)-N-heterociklusos karbén (Au(I)-NHC) komplexek előállítása és katalitikus aktivitásának vizsgálata volt.

Szimmetrikusan és aszimmetrikusan 1,3-diszubsztituált vízoldható imidazólium sókat állítottam elő három módszerrel: kondenzációs reakcióval, imidazol és származékai *N*-alkilezésével, illetve kidolgoztam egy egyszerű és gyors eljárást imidazólium- és imidazolinium sók óleummal történő direkt szulfonálására.

Előállítottam ezen ligandumok ezüst(I)-N-heterociklusos bisz-karbén komplexeit Ag₂O-dal történő reakcióban, szobahőmérsékleten vízben (**3a-f**), illetve reflux hőmérsékleten metanol-aceton elegyben (**3g-h**).

Szilárd formában is előállítottam hét új, az irodalomban még nem ismert, vízoldható Au(I)mono-karbén komplexet Ag(I)bisz-karbén komplexből kiindulva, karbénátadási reakcióval. A karbénátadási reakciókhoz [AuCl(tht)]-t használtam.

Az előállított vegyületeket spektroszkópiai módszerekkel azonosítottam. A bisz-karbén komplexek közül a **3a** és **5a** bisz-karbén komplexeknek sikerült a szerkezetét röntgendiffrakciós módszerrel meghatározni.

Az előállított arany(I)-NHC mono-karbén komplexek (**4a-4h**) katalitikus tulajdonságait alkinek vízaddíciós reakciójában vizsgáltam. Összesen hat terminális és két internális alkin hidratálását vizsgáltam. A reakcióelegyből a termékek azonosítását és analízisét ¹H NMR mérésekkel, illetve gázkromatográfiásan végeztem.

Az arany(I)-N-heterociklusos mono-karbén komplexek mind alifás, mind aromás terminális alkinek esetén katalitikusan aktívnak bizonyultak vizes-metanolos, illetve tiszta vizes közegben is. A reakció szelektív, minden esetben csak Markovnyikov termék (metil-keton) képződése volt tapasztalható. A bisz-karbén komplexek egyáltalán nem katalizálták az alkinek hidratálását.

A reakciókörülmények optimalizálását fenilacetilén hidratálási reakciójában végeztem. Tanulmányoztam a hőmérséklet, az oldószer, a katalizátor koncentráció, valamint a ko-katalizátor hatását a konverzióra. A hőmérséklet növelése, valamint H₂SO₄ segédkatalizátor alkalmazása növelte a reakciósebességet. Fenilacetilén esetén 2 mol% katalizátor alkalmazásakor MeOH/H₂O 1:1 elegy bizonyult a legjobb reakcióközegnek. A katalizátorok kénsav ko-katalizátor hozzáadása nélkül is kiváló aktivitást mutatnak, így pl. 4-etinil-anizol esetén kénsav hozzáadása nélkül 760 h¹ TOF érték érhető el **4g** katalizátorral. Ez előnyös lehet a savra érzékeny szubsztrátumok esetén. Kénsav jelenléte azonban minden esetben aktivitásnövelő, így pl. 4-etinil-anizol **4g** katalizátorral végzett hidratálása esetén 10 mol% kénsav megduplázza, 1560 h¹-ra növeli a kezdeti óránkénti katalitikus ciklusszámot. A **4h** komplexszel 4-etinil-anizol esetén kénsav hozzáadása nélkül a fél órás reakcióidő után számolt TOF érték 1060 h⁻¹, ami kénsav hatására 1980 h¹-re nőtt.

Megvizsgáltam a fenilacetilén **4g** által katalizált hidratálásának hőmérsékletfüggését, és a linearizált Arrhenius egyenletnek megfelelően kiszámolható egy ún. látszólagos aktiválási energia $E_a = 45,6$ kJ/mol. Mivel a reakció pontos mechanizmusa még nem ismert, de valószínűsíthető, hogy több elemi lépésből áll, ezért ez az érték csupán a reakciósebesség átlagos hőmérsékleti együtthatójának tekinthető.

Az internális alkinek közül difenilacetilén esetén **4a-e** komplexekkel nem játszódott le a hidratálási reakció. Azonban a **4g** és **4h** difenilacetilén esetén is aktívnak bizonyultak, de kisebb konverzió volt tapasztalható, mint terminális alkinek esetében. 5 mol% **4h** katalizátor, MeOH/H₂O 2:1, 50 mol% kénsav alkalmazása mellett 6 óra alatt reflux (74°C) hőmérsékleten 38% konverzió elérhető el.

Összehasonlítottam az előállított arany(I)-N-heterociklusos monokarbén komplexek katalitikus aktivitását. A legnagyobb katalitikus aktivitást a terminális alifás és aromás alkinek esetén a **4g** és **4h** mutatta, a fél óra után számolt kezdeti óránkénti katalitikus ciklusszám kénsav jelenlétében 1660-1980 h⁻¹. Négy órás reakcióidő alatt mindegyik arany(I)-N-heterociklusos mono-karbén komplexszel közel teljes átalakulás érhető el.

0,4 mol% **4g** katalizátor elégséges ahhoz, hogy a fenilacetilén szinte teljes (95%) hidratálása végbemenjen acetofenonná 2 óra alatt sav segédkatalizátor nélkül. Azonban a sztérikusan gátolt alkineknél több katalizátorra és ko-katalizátor jelenlétére van szükség.

4-Etinil-anizol esetén 100 *ppm* katalizátorral 3 óra alatt majdnem teljes átalakulás (92%) érhető el, tehát a **4g** azon Au(I)-NHC katalizátorok közé sorolható, amelyek savmentes körülmények között is igen aktívak.

A **4g** és **4h** komplexeket alkalmaztam katalizátorként vizes-szerves kétfázisú hidratálási reakciókban is. Az egyfázisú reakciórendszerekhez viszonyítva a két fázis jelenlétében kisebb konverziót értem el. [Szubsztrátum]/[katalizátor] = 1000 arány esetén 0,1 mol% **4h** katalizátorral MeOH/H₂O/toluol 1:1:1 esetén 3 óra alatt, reflux hőmérsékleten 20% volt a konverzió.

Szerves oldószer nélkül is megvizsgáltam a 4g és 4h aktivitását vízoldható propargil-alkohol hidratálásában. 5 mmol propargil-alkohol,

20 mol% H_2SO_4 , 1 mol% **4h** katalizátor jelenlétében 1,5 óra alatt majdnem teljes átalakulás érhető el (95%).

A katalizátorok szilárd formában levegőn tárolva hosszú ideig stabilisak maradnak, nem veszítik el katalitikus aktivitásukat, így pl. a **4g** 8 hónap levegőn történő tárolás után is hasonló katalitikus aktivitást mutatott, mint közvetlenül preparálás után.

Összegezve elmondható, hogy az előállított vízoldható Au(I)-NHC komplexek kiváló hidratáló katalizátorok homogén rendszerekben, jó katalitikus aktivitást mutatnak sav jelenléte nélkül, kis katalizátor koncentrációk alkalmazása esetén is.

VI. Summary

The aim of my work was to prepare new water-soluble gold(I)-N-heterocyclic carbene (Au(I)-NHC) complexes. During my PhD studies I prepared symmetric and asymmetric 1,3-disubstituted water-soluble imidazolium salts. These ligands were prepared via three methods: 1) by condensation, 2) by N-alkylation of N-methylimidazole and N-buthylimidazole and 3) on a novel synthetic route with direct sulfonation of imidazolium and imidazolinium salts.

The silver(I)-N-heterocyclic bis-carbene complexes were prepared from **1a-h** in the reaction with Ag_2O at room temperature in water (**3a-f**) or at reflux temperature in methanol-acetone mixtures (**3g-h**).

Seven new Au(I)-N-heterocyclic mono-carbene complexes have been synthesized in solid state from Ag(I)-N-heterocyclic bis-carbene complexes by transmetallation with [AuCl(tht)].

The products were identified by spectroscopic methods. The solidstate structures of **3a** and **5a** bis-carbene complexes were determined by single crystal X-ray diffraction.

The catalytic properties of gold(I)-NHC complexes were investigated in hydration of alkynes. Reaction mixtures were analyzed by gas chromatography or by ¹H NMR.

It was found, that the gold(I)-N-heterocyclic mono-carbene complexes were highly active catalysts in these reactions in methanol-water mixtures and in pure water. The reactions proceeded according to Markovnikov's rule and afforded methyl-ketones as sole products. The biscarbene complexes did not catalyze the hydration of alkynes at all.

In order to determine the optimum reaction conditions initially I chose phenylacetylene as a substrate. I studied the effect of the temperature, the

influence of varying water concentration in methanolic solutions and the effect of sulfuric acid on the hydration of phenylacetylene. The best conversion was achieved with 2 mol% catalyst in MeOH/H₂O 1:1.

An important feature of the reaction is in that neither an acid cocatalyst nor a silver(I) activating agent for chloride removal is needed. For example, 760 h⁻¹ turnover frequency was achieved in case of 4-ethynylanisole without addition of an acid with **4g** catalyst. This is obviously advantageous in case of acid-sensitive substrates. However, the presence of 10 mol% sulfuric acid co-catalyst increased the rate in all cases, for example with **4g** in case of 4-ethynylanisole the co-catalyst increased the turnover frequency to 1560 h⁻¹.

Below 40°C the hydration of phenylacetylene was very slow but the conversion increased exponentially as a function of the temperature. From the corresponding Arrhenius plot a virtual activation energy of 45.6 kJ/mol can be calculated. However, since the reaction mechanism is not known in detail, but certainly consists of several steps, this value can be taken only as the average temperature coefficient of the reaction rate.

Hydration of diphenylacetylene was also attempted with the new water-soluble Au(I)-NHC catalysts. With complexes **4a-e** the hydration of diphenylacetylene did not proceed at all. However, the hydration proceeded slowly both with **4g** and **4h**. Even at high catalyst loadings with acid co-catalyst maximum conversion to 2-phenylacetophenone was 38% with 5 mol% **4h** MeOH/H₂O 2:1 in 6 h at reflux (74°C) temperature.

Catalytic properties of the new gold(I)-N-heterocyclic mono-carbene complexes were compared in hydration of alkynes. It was observed that they all are active for hydration of aliphatic and aromatic terminal alkynes and the highest turnover frequencies (1660-1980 h^{-1}) were achieved with **4g** and **4h**.
Close to quantitative conversion (95%) could be achieved with 0.4 mol% **4g** catalyst even with the less reactive phenylacetylene without acid co-catalyst in 2 hours. However, alkynes with steric hindrance require higher catalyst concentrations and co-catalyst.

With 100 ppm **4g** catalyst the total conversion was 92% after 3 hours, so this catalyst belongs to the most active Au(I)-NHC complexes known for alkyne hydration which are active in acid-free solutions.

I studied the catalytic activity of 4g and 4h in aqueous-organic biphasic systems. The presence of two phases led to a decrease of the reaction rate. With 0.1mol% 4h and 1000 [substrate]/[catalyst] ratio in MeOH/H₂O/toluene 1:1:1 mixture after 3 hours the conversion was 20%.

Propargyl alcohol is soluble in water and its catalytic hydration was studied without organic co-solvents both with 4g and 4h. The reaction with 1 mol% 4h 20 mol% H₂SO₄ gave 95% hydroxyacetone as the sole product.

In solid state the catalysts are stable to air for long times. Hydration of phenylacetylene was repeated with the same batch of catalyst **4g** stored for eight month on air; the two reactions showed the same time course and led to the same high conversions.

The mechanism of the hydration was not investigated in details. In pure water the only possible way is the direct attack of water on the coordinated alkyne. In methanol/water mixtures the hydration can take part via the addition of methanol with formation of enol ethers and ketals, hydrolysis of which leads to ketones.

In summary the Au(I)-NHC complexes showed remarkable catalytic activity in homogenous aqueous solutions at low catalyst concentration without an acid co-catalyst.

99

Irodalomjegyzék

[1] L. Hintermann, A. Labonne: Catalytic Hydration of Alkynes and Its Application in Synthesis, *Synthesis* **2007**, 1121-1150.

[2] M. Beller, J. Seayad, A. Tillack, H. Jiao: Catalytic Markovnikov and anti-Markonikov Functionalization of Alkenes: Recent Developments and Trends, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3368-3398.

[3] R. García-Álvarez, J. Diez, P. Crochet, V. Cadierno: Arene–Ruthenium(II) Complexes Containing Amino–Phosphine Ligands as Catalysts for Nitrile Hydration Reactions, *Organometallics* **2010**, *29*, 3955-3965.

[4] M. Kucherov: Ueber eine neue Methode direkter Addition von Wasser (Hydratation) an die Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe, *Chem. Ber.*1881, 14, 1540-1542.

[5] J. Halpern, B. R. James, A. L. W. Kemp: Catalysis of the hydration of acetylenic compounds by ruthenium(III) chloride, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 4097–4098.

[6] B. R. James, G. L. Rempel: Hydration of Acetylenes catalyzed by Rhodium(III) Chloride Complexes, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 863-865.

[7] J. Blum, H. Huminer: Alkyne hydration promoted by RhCl₃ and quaternary ammonium salts, *J. Molec. Catal*, **1992**, *75*, 153-160

[8] Y. Fukuda, K. Utimoto: Effective Transformation of Unactivated Alkynes into Ketones or Acetals by Means of Au(III) Catalyst, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3729-3731.

[9] W. Hiscox, P. W. Jennings: Catalytic hydration of alkynes with Zeise's dimer, *Organometallics* **1990**, *9*, 1997–1999.

[10] O. Israelsohn, K. P. C. Vollhardt, J. Blum: Further studies on hydration of alkynes by the PtCl₄-CO catalyst, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 2002, *184*, 1-10.

[11] P. Alvarez, M. Bassetti, J. Gimeno, G. Mancini: Hydration of terminal alkynes to aldehydes in aqueous micellar solutions by ruthenium(II) catalysis; first anti-Markovnikov addition of water to propargylic alcohols, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 8467-8470.

[12] L. W. Francisco, D. A. Moreno, J. D. Atwood: Synthesis, Characterization, and Reaction Chemistry of $PtCl_2[P(m-C_6H_4SO_3Na)_3]_2$, an Alkyne Hydration Catalyst, *Organometallics* **2001**, *20*, 4237-4245.

[13] H.-W. Wanzlik, H.-J: Schönherr: Direkt-Synthese eines Quecksilbersalz-Carben-Komplexes, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 154.

[14] K. Öfele: 1,3-Dimethyl-4-imidazolinyliden-(2)-pentacarbonylchrom ein neuer übergangsmetall-carben-komplex, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, 42.

[15] A. J. Arduengo, T. Bannenberg: Nucleophilic Carbenes and their Applications in Modern Complex Catalysis, *The Strem Chemiker* 2002, *18*, 2.
[16] A. J. Arduengo III., R. L. Harlow, M. Kline: A stable crystalline carbene, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, *113*, 361.

[17] A. J. Arduengo III., H. V. Diaz, R. L. Harlow, M. Kline: Electronic stabilization of nucleophilic carbenes, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5530.

[18] A. J. Arduengo III., J. R. Goerlich, W. J. Marshall: A stable diaminocarbene, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11027.

[19] M. Galin, A. Chapoton, J.-C. Galin: Dielectric increments, intercharge distances and conformation of quaternary ammonioalkylsulfonates and alkoxydicyanoethenolates in aqueous and tirfluoroethanol solutions, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1993**, *2*, 545-553.

[20] M. Yoshizawa, A. Narita, H. Ohno: Design of Ionic liquids for Electrochemical Applications, *Aust. J. Chem.* **2004**, *57*, 139-144.

[21] D.-Q. Xu, J. Wu, S.-P. Luo, J.-X. Zhang, J.-Y. Wu, X.-H. Du, Z.-Y. Xu: Fischer indole synthesis catalyzed by novel SO₃H-functionalized ionic liquids in water, *Green Chem.* **2009**, *11*, 1239-1246.

[22] M. Yoshizawa, H. Ohno: Triple Ion-Type Imidazolium Salts: A New Class of Single-Ion Conductive Matrix, *Ionics* **2002**, *8*, 297-271

[23] Z. Du, Z. Li, Y. Deng: Sythesis and Characterization of Sulfonyl-

Functionalized Ionic Liquids, Synt. Comm. 2005, 35, 1343-1349.

[24] X. Liu, H. Ma, Y. Wu, C. Wang, M. Yang, P. Yan, U. W-Biermann: Esterification of glycerol with acetic acid using double SO₃H-functionalized ionic liquids as recoverable catalysts, *Green Chem.* **2011**, *13*, 697-701.

[25] M. Yoshida, Y. Katagiri, W.-B. Zhu, K. Shishido: Oxidative carboxylation of arylaldehydes with water by a sulfoxylalkyl-substituted *N*-heterocyclic carbene catalyst, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, 7, 4062-4066.

[26] Y. Nagai, T. Kochi, K. Nozaki: Synthesis of *N*-Heterocyclic Carbene-Sulfonate Palladium Complexes, *Organometallics* **2009**, *28*, 6131-6134

[27] C. M. Crudden, D. P. Allen: Stability and reactivity of *N*-heterocyclic carbene complexes, *Coord. Chem Rev.* **2004**, *248*, 2247-2273

[28] F. Glorius: *N*-heterocyclic carbenes in transition metal catalysis, *Topics in Organometallic Chemistry*, Springer, Berlin Heidelberg, **2007**, *21*, 6.

[29] R. H. Crabtree: NHC ligands versus cyclopentadienyls and phosphines as spectator ligands in organometallic catalysis, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5451-5457.

[30] C. A. Tolman: Steric effects of phosphorus ligands in organometallic chemistry and homogeneous catalysis, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313-348.

[31] R. A. Kelly III, H. Clavier, S. Giudice, N. M. Scott, E. D. Stevens, J. Bordner, I. Samardjiev, C. D. Hoff, L. Cavallo, S. P. Nolan: Determination of *N*-Heterocyclic Carbene (NHC) Steric and Electronic Parameters using the [(NHC)Ir(CO)₂Cl] System, *Organometallics* **2008**, *27*, 202-210.

[32] C. Boehme, G. Frenking: *N*-Heterocyclic Carbene, Silylene, and Germylene Complexes of MCl (M = Cu, Ag, Au). A Theoretical Study, *Organometallics* **1998**, *17*, 5801-5809.

[33] T. L. Amyes, S. T. Diver, J. P. Richard, F. M. Rivas, K. Toth: Formation and Stability of *N*-Heterocyclic Carbenes in Water: The Carbon Acid pKa of Imidazolium Cations in Aqueous Solution, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4366.

[34] L. R. Moore, S. M. Cooks, M. S. Anderson, H.-J. Schanz, S. T. Griffin, R. D. Rogers, M. C. Kirk, K. H. Shaughnessy: Synthesis and Characterization of Water-Soluble Silver and Palladium Imidazol-2-ylidene Complexes with Noncoordinating Anionic Substituents, *Organometallics* **2006**, *25*, 5151-5158.

[35] R. J. Sundberg, R. F. Bryan, I. F. Taylor, H. Taube: Nitrogen-bound and carbon-bound imidazole complexes of ruthenium ammines, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 381.

[36] A. Bittermann, D. Baskakov, W. A. Herrmann: Carbene Complexes Made Easily: Decomposition of Reissert Compounds and Further Synthetic Approaches, *Organometallics* **2009**, *28*, 5107-5111.

[37] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus: Metal Complexes of *N*-Heterocyclic Carbenes-A New Structural Principle for Catalysts in Homogeneuous Catalysis, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2371-2374.

[38] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher: Process for preparing aldehydes, (*Hoechst AG*) USP 5,663,451, **1997**.

[39] W. A. Herrmann, L. J. Gooβen, M. Spiegler: Functionalized imidazoline-2-ylidene complexes of rhodium and palladium, *J. Organometal. Chem.* **1997**, *547*, 357-366.

[40] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, K. Öfele: Metal complexes with heterocycles carbenes, (*Hoechst AG*) USP 5,728,839, **1998**.

[41] I. Özdemir, B. Yiğit, B. Çetinkaya, D. Ülkü, M. N. Tahir, C. J. Arici: Synthesis of water-soluble carbene complex and its use as catalyst for the synthesis os 2,3-dimethylfuran, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *633*, 27-32.

[42] G. Bertrand, L. Stelzig, O. Guerret, C. Buron, H. Gornitzka, P. Burattin (Rhodia): Organometallic complexes comprising cationic heterocyclic carbenes, *USP 6,492,525*, **2002**.

[43] A. Binobaid, M. Iglesias, D. Beetstra, A. Dervisi, I. Fallis, K. J. Cavell: Donor-Functionalised Expanded Ring *N*-Heterocyclic Carbenes: Highly Effective Ligands in Ir-Catalysed Transfer Hydrogenation, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 5426-5431.

[44] M. Tobias Zarka, M. Bortenschlager, K. Wurst, O. Nuyken, R. Weberkirsch: Immobilization of a Rhodium Carbene Complex to an Amphiphilic Block Copolymer for Hydroformylation of 1-Octene under Aqueous Two-Phase Conditions, *Organometallics* **2004**, *23*, 4817-4820.

[45] P. Csabai, F. Joó: Synthesis and Catalytic Properties of New Water-Soluble Ruthenium(II)-*N*-Heterocyclic Carbene Complexes, *Organometallics* **2004**, *23*, 5640-5643.

[46] M. Fekete, F. Joó: Redox isomerization of allylic alcohols in aqueous– organic biphasic systems catalyzed by water-soluble Ru(II)-*N*-heterocyclic carbene complexes, *Catal. Commun.* **2006**, *7*, 783-786.

[47] A. P. da Costa, J. A. Mata, B. Royo, E. Peris: Preparation of Cp-Functionalized *N*-Heterocyclic Carbene Complexes of Ruthenium. Resolution of Chiral Complexes and Catalytic Studies, *Organometallics* **2010**, *29*, 1832-1838. [48] A. Azua, S. Sanz, E. Peris: Sulfonate-Functionalized NHC-Based Ruthenium Catalysts for the Isomerization of Allylic Alcohols in Water. Recyclability Studies, *Organometallics* **2010**, *29*, 3661-3664.

[49] H. Türkmen, R. Can, B. Çetinkaya: Aqueous-phase Suzuki–Miyaura cross-coupling reactions catalyzed by Pd-NHC complexes, *Dalton Trans.*, 2009, 7039-7044.

[50] C.-C. Yang, P.-S. Lin, F.-C. Liu, I. J. B. Lin: Glucopyranoside-Incorporated *N*-Heterocyclic Carbene Complexes of Silver(I) and Palladium(II): Efficient Water-Soluble Suzuki-Miyaura Coupling Palladium(II) Catalysts, *Organometallics* **2010**, *29*, 5959-5971.

[51] S. Gülcemal, S. Kahraman, J.-C. Daran, E. Çetinkaya, B. Çetinkaya: The synthesis of oligoether-substituted benzimidazolium bromides and their use as ligand precursors for the Pd-catalyzed Heck coupling in water, *J. Organometal. Chem.* **2009**, *694*, 3580-3589.

[52] D. Schönfelder, O. Nuyken, R. Weberkirsch: Heck and Suzuki coupling reactions in water using poly(2-oxazoline)s functionalized with palladium carbene complexes as soluble, amphiphilic polymer supports, *J. Organometal. Chem.* **2005**, *690*, 4648-4655.

[53] M. Meise, R. Haag: A Highly Active Water-Soluble Cross-Coupling Catalyst Based on Dendritic Polyglycerol *N*-Heterocyclic Carbene Palladium Complexes, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 637-642.

[54] C. Fleckenstein, S. Roy, S. Leuthäuβer, H. Plenio: Sulfonated *N*-heterocyclic carbenes for Suzuki coupling in water, *Chem Commun.* **2007** 2870-2872.

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

[56] A. J. Arduengo III, H. V. Rasika Dias, J. C. Calabrese, F. Davidson: Homoleptic carbene-silver(I) and carbene-copper(I) complexes, *Organometallics* **1993**, *12*, 3405-3409.

[57] H. M. J. Wang, I. J. B. Lin: Facile Synthesis of Silver(I)-Carbene Complexes. Useful Carbene Transfer Agents, *Organometallics* **1998**, *17*, 972-975.

[58] I. J. B. Lin, C. S. Vasam: Preparation and application of *N*-heterocyclic carbene complexes of Ag(I), *Coord. Chem Rev.* **2007**, *251*, 642-670.

[59] A. C. Sentman, Sz. Csihony, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick: Silver(I)–Carbene Complexes/Ionic Liquids: Novel *N*-Heterocyclic Carbene Delivery Agents for Organocatalytic Transformations, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2391-2393.

[60] G. Papini, M. Pellei, G. G. Lobbia, A. Burini, C. Santini: Sulfonate- or carboxylate-functionalized *N*-heterocyclic bis-carbene ligands and related water soluble silver complexes, *Dalton Trans.* **2009**, 6985-6990.

[61] C. A. Quezada, J. C. Garrison, M. J. Panzner, C. A. Tessier, W. J. Youngs: The Potential Use of Rhodium *N*-Heterocyclic Carbene Complexes as Radiopharmaceuticals: The Transfer of a Carbene from Ag(I) to RhCl₃•3H₂O, *Organometallics* **2004**, *23*, 4846-4848.

[62] A. S. K Hashmi: Homogeneous Gold Catalysts and Alkynes: A Successful Liaison *Gold Bull.* **2003**, *36*, 3-9.

[63] H. H. Jung, P. E. Floreancig: Gold-Catalyzed Heterocycle Synthesis Using Homopropargylic Ethers as Latent Electrophiles, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1949-1951.

[64] X. Yao, C.-J. Li: Water-Triggered and Gold(I)-Catalyzed Cascade Addition/Cyclization of Terminal Alkynes with ortho-Alkynylaryl Aldehyde, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1953-1955.

[65] S. Díez-González, N. Marion, S. P. Nolan: *N*-Heterocyclic Carbenes in Late Transition Metal Catalysis, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612-3676.

[66] A. S. K. Hashmi: Gold-Catalyzed Organic Reactions, *Chem. Rev* 2007, 107, 3180-3221.

[67] I. J. B. Lin, C. S. Vasam: Rewiew of gold(I) *N*-heterocyclic carbenes, *Can. J. Chem.* **2005**, *83*, 812-825.

[68] N. Marion, S. P. Nolan: *N*-Heterocyclic carbenes in gold catalysis, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1776-1782.

[69] E. Mizushima, D.-M. Cui, D. C. D. Nath, T. Hayashi, M. Tanaka: Au(I)-Catalyzed hydration of alkynes: 2,8-nonanedione, *Org. Synth.* **2006**, *83*, 55-60;

[70] E. Mizushima, K. Sato, T. Hayashi, M. Tanaka: Highly Efficient Au(I) catalyzed Hydration of Alkynes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4563-4565.

[71] C.J. Hawkins, O. Mønsted, J. Bjerrum: Studies on Metal Ion Coordination in Solution. The Complex Formation of Diphenylphosphinobenzene-m-sulphonate with Gold(I), *Acta Chem. Scand.* **1970**, *24*, 1059-1066.

[72] S. Sanz, L. A. Jones, F. Mohr, M. Laguna: Homogenous Catalysis with Gold: Efficient Hydration of Phenylacetylene in Aqueous Media, *Organometallics* **2007**, *26*, 952-957.

[73] S. K. Schneider, W. A. Herrmann, E. Herdtweck: Synthesis of the First Gold(I) Carbene Complex with a Gold-Oxygen Bond-First Catalytic Application of Gold(I) Complexes bearing *N*-Heterocyclic Carbenes, *Z. Anorg. allg. Chem.* **2003**, *629*, 2363-2370.

[74] A. Leyva, A. Corma: Isolable Gold(I) Complexes Having One Low-Coordinating Ligand as Catalysts for the Selective Hydration of Substituted Alkynes at Room Temperature without Acidic Promoters, *J. Org. Chem.*2009, 74, 2067-2074.

[75] P. Roembke, H. Schmidbaur, S. Cronje, H. Raubenheimer: Application of (phosphine)gold(I) carboxylates, sulfonates and related compounds as highly efficient catalysts for the hydration of alkynes, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2004**, *212*, 35-42.

[76] P. de Frémont, R. Singh, E. D. Stevens, J. L. Petersen, S. P. Nolan: Synthesis, Characterization and Reactivity of *N*-Heterocyclic Carbene Gold(III) Complexes, *Organometallics* **2007**, *26*, 1376-1385.

[77] A. S. K. Hashmi, T. Hengst, C. Lotschütz, F. Rominger: New and Easily Accessible Nitrogen Acyclic Gold(I) Carbenes: Structure and Application in the Gold-Catalyzed Phenol Synthesis as well as the Hydration of Alkynes, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 1315-1337.

[78] M. Lein, M. Rudolph, S. K. Hashmi, P. Schwerdtfeger: Homogeneous Gold Catalysis: Mechanism and Relativistic Effects of the Addition of Water to Propyne, *Organometallics* **2010**, *29*, 2206-2210.

[79] R. Casado, M. Contel, M. Laguna, P. Romero, S. Sanz: Organometallic Gold(III) Compounds as Catalysts for the Addition of Water and Methanol to Terminal Alkynes, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11925-11935.

[80] F. Mohr, E. Cerrada, M. Laguna: Organometallic Gold(I) and Gold(III) Complexes Containing 1,3,5-Triaza-7-phosphaadamantane (TPA): Examples of Water-Soluble Organometallic Gold Compounds, *Organometallics* **2006**, *25*, 644-648.

[81] T. W. Hudnall, A. G. Tennyson, C. W. Bielawski: A Seven-Membered *N*,*N*'-Diamidocarbene, *Organometallics*, **2010**, *29*, 4569-4578.

[82] N. Marion, R. S. Ramón, S. P. Nolan: [(NHC)Au^I]-Catalyzed Acid-Free Alkyne Hydration at Part-per-Million Catalyst Loadings, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 448-449.

[83] P. Nun, R. S. Ramón, S. P. Nolan: Efficient silver-free gold(I)-catalyzed hydration of alkynes at low catalyst loading, *J. Organometal. Chem.* **2011**, 696, 7-11.

[84] M. Bouhrara, E. Jeanneau, L. Veyre, C. Copéret, C. Thieuleux: Dissymmetric gold(I) *N*-heterocyclic carbene complexes: a key unexpected structural parameter for highly efficient catalysts in the addition of alcohols to internal alkynes, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 2995-2999.

[85] R. Uson, A. Laguna, M. Laguna: (Tetrahydrothiophene)gold(I) or gold(III) complexes, *Inorg. Synth.* **1989**, *26*, 85-86.

[86] Csabai Péter: Lipidkeverékek hidrogénezése vizes közegben palládium(II)-alizarinvörös és ruténium(II)-karbén komplex katalizátorokkal, *Doktori (PhD) értekezés*, Debreceni Egyetem, **2004**.

[87] H. Gulyás, A. Szöllőssy, P. Szabó, P. Halmos, J. Bakos: Preparation of New Sulfonated Triarylphosphanes: Control of Selectitity by Structural Assistance, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 2775-2781.

[88] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi: Completion and refinement of crystal structures with *SIR92*, *J. Appl. Cryst.* **1993**, *26*, 343–350.

[89] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97*, A Program for Crystal Structure Refinement; Universität Göttingen, Germany **1997**.

[90] L. J. Farrugia, WINGX-97 system, University of Glasgow, U.K. 1996.

[91] K. Hofmann: The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Imidazole and Its Derivatives, *Wiley Interscience* **1956**, Part I, 33.

[92] J. Liu, J. Chen, J. Zhao, Y. Zhao, L. Li, H. Zhang: A Modified Procedure for the Synthesis of 1-Arylimidazoles, *Synthesis*. **2003**, *17*, 2661-2666.

[93] S. Gaillard, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan: A *N*-heterocyclic carbene gold hydroxide complex: a golden synthon, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2742-2744

[94] J. H. Teles, S. Brode, M. Chabanas: Cationic Gold(I) Complexes: Highly Efficient Catalysts for the Addition of Alcohols to Alkynes, *Angew*. *Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1415-1418.

Saját publikációk

1. Ambroz Almássy, <u>Csilla E. Nagy</u>, Attila C. Bényei, Ferenc Joó: Novel Sulfonated N-Heterocyclic Carbene Gold(I)Complexes: Homogeneous Gold Catalysis for the Hydration of Terminal Alkynes in Aqueous Media, *Organometallics*, **2010**, *29*, 2484–2490.

2. <u>Csilla E. Czégéni</u>, Gábor Papp, Ágnes Kathó, Ferenc Joó: Water-soluble Gold(I)-NHC Complexes of Sulfonated IMes and SIMes and their Catalytic Activity in Hydration of Alkynes, *J. Molecular Catalysis A: Chemical.*, **2011**, *340*, 1-8.

Köszönetnyilvánítás

Őszinte hálával mondok köszönetet témavezetőmnek, Dr. Joó Ferencnek, hogy bekapcsolódhattam a tanszéken folyó homogén katalitikus kutatómunkába. Munkám során sok hasznos elméleti és gyakorlati tanáccsal látott el. Köszönöm a támogatást, a folyamatos biztatást és azt, hogy mindvégig figyelemmel kísérte munkámat.

Köszönettel tartozok Dr. Almássy Ambroznak, akivel a közös téma kapcsán együtt dolgoztam.

Külön köszönet illeti Dr. Papp Gábor tudományos munkatársat, aki sokoldalú segítséget nyújtott, mind a kísérletek megtervezésében, mind azok kivitelezésében és értékelésében. Köszönöm az NMR mérések során nyújtott segítségét.

Köszönet illeti Dr. Bényei Attila tudományos főmunkatársat a röntgendiffrakciós mérésekért, illetve köszönetet szeretnék mondani Dr. Nagy Lajosnak az ESI-TOF MS mérésekért.

Köszönöm segítségüket jelenlegi munkatársaimnak: Dr. Kathó Ágnesnek, Győrváriné Dr. Horváth Henriettának, Dr. Horváthné Dr. Csajbók Évának, Dr. Ősz Katalinnak, Dr. Horváth Henriettának, Gombos Rékának, Udvardy Antalnak, Szatmári Imrének, Voronova Krisztinának, Ábrahám Anitának, Csorba Jenőnek, Lengyelné Vass Évának, Agárdiné Antek Évának, Román Istvánnénak, és a Fizikai Kémia Tanszék valamennyi jelenlegi dolgozójának. Köszönet a volt munkatársaimnak, Dr. Fekete Mariannának, Dr. Novákné Dr. Papp Évának, Dr. Elek Jánosnak, akik munkám során támogattak.

Végül szeretném megköszönni családomnak: Anyának, Apának, Nagyimnak, férjemnek Péternek, keresztszüleimnek illetve Erzsikének és Lacinak az önzetlen támogatást és folyamatos bátorítást.

Ábrák jegyzéke

1. <i>ábra:</i> A szinglet karbén elektronszerkezete
2. ábra: 1,3-Diszubsztituált 4,5-dihidroimidazol-2-ilidén és imidazol-2-ilidén
szerkezeti képlete7
<i>3. ábra:</i> A foszfán és karbén ligandumok alakja9
4. ábra: Fenilacetilén és acetofenon elválasztása gázkromatográfiásan44
5. ábra: Propargil-alkohol hidratálása, a reakcióelegy ¹ H NMR spektruma. 44
6. ábra: Az 1a-Na D ₂ O-ban felvett ¹ H NMR spektruma47
7. <i>ábra:</i> Az 1a-Na D ₂ O-ban felvett ¹³ C NMR spektruma47
8. ábra: ¹ H-homonukleáris lecsatolás I
9. ábra: ¹ H-homonukleáris lecsatolás II
<i>10. ábra:</i> ¹ H-homonukleáris lecsatolás III
11. ábra: Az 1g KBr pasztillában felvett IR spektruma
12. ábra: Az 1g mért (felül) és számított (alul) ESI-TOF MS izotóp eloszlása.
13. ábra: Az előállított karbén prekurzorok szerkezeti képlete
<i>14. ábra:</i> Na ₃ [Ag(BEtSI) ₂] ORTEP diagramja60
15. ábra: A 3a 3D szerkezete, amely mutatja a [Ag(BEtSI) ₂]•4H ₂ O
egységekből kialakult polimer hálózatot61
<i>16. ábra:</i> Ezüst karbén transzfer komplexek
17. ábra: A 3g és 3h komplexek mért és számított izotópeloszlása63
18. ábra: A 3g vízben D ₂ O kapilláris jelenlétében felvett ¹³ C-NMR
spektrumában látható karbén jel64
<i>19. ábra:</i> Na ₃ [Au(BEtSI) ₂] ORTEP diagramja67
<i>20. ábra:</i> A 4g D ₂ O-ban felvett ¹³ C NMR spektrumában látható karbén jel. 68
<i>21. ábra:</i> A 4h D ₂ O-ban felvett ¹³ C NMR spektrumában látható karbén jel. 68
22. <i>ábra:</i> Fenilacetilén hidratálása 4a komplexszel

23. ábra: Fenilacetilén hidratálása, a H ₂ SO ₄ segédkatalizátor hatása	72
24. ábra: Terminális alkinek hidratálása 2 mol% 4a komplexszel	74
25. ábra: Terminális alkinek hidratálása 0,5 mol% 4a komplexszel	74
26. ábra: Fenilacetilén hidratálása Au(I)-NHC komplexekkel	76
28. ábra: A 4-etinil-anizol hidratálása 4g katalizátorral	80
29. ábra: Fenilacetilén 4g katalizált hidratálásának hőmérsékletfüggése	82
30. ábra: Az Arrhenius egyenlet linearizált formája	83
31. ábra: Fenilacetilén hidratálása 4g katalizátorral	85
33. ábra: A 4g újrahasznosítása 4-etinil-anizol hidratálási reakciójában.	87
<i>34. ábra:</i> Difenilacetilén hidratálása 4g és 4h komplexszel	89
35. ábra: Propargil-alkohol hidratálása 4g és 4h komplexekkel	90

Reakciósémák jegyzéke

1. reakcióséma: Láncvégi alkinek hidratálása
2. reakcióséma: Az első izolált karbén előállítása6
3. reakcióséma: Funkcionalizált ionos folyadék szintézise7
<i>4. reakcióséma:</i> Oxidatív karboxilezés imidazólium sókkal
5. reakcióséma: Szulfometil imidazólium sók előállítása
6. reakcióséma: Vízoldható Rh-NHC komplex katalitikus alkalmazása11
7. reakcióséma: Az első ezüst N-hetrociklusos bisz-karbén komplex
előállítása13
9. reakcióséma: A kétmagvú ezüst-komplexek képződése15
10. reakcióséma: Vízoldható Au(I) alkinil-foszfán komplexek előállítása17
11. reakcióséma: Au(I)-NHC komplex által katalizált hidratálási reakció17
12. reakcióséma: Metanol addíciója 3-hexinre
13. reakcióséma: Szimmetrikus imidazólium sók előállítása (R=alkil, aril).45
14. reakcióséma: Az 1a-Na előállítása alkilezéssel

15. reakcióséma: Az 1a szintézise kondenzációs reakcióval	6
16. reakcióséma: Az 1a-Na előállítása4	6
17. reakcióséma: Az 1e előállítása kondenzációs reakcióval4	-8
18. reakcióséma: Imidazol alkilezése szultonokkal4	-8
19. reakcióséma: Az 1e-Na előállítása4	.9
20. reakcióséma: Az 1g előállítása, a vegyületekhez tartozó ¹ H NM	R
spektrumokkal5	0
21. reakcióséma: Aszimmetrikus imidazólium sók előállítás	sa
$(R_1, R_2 = alkil, aril).$	5
22. reakcióséma: PhSIm (2) előállítása kondenzációs reakcióval	6
23. reakcióséma: Az 1b-Na és 1f-Na alkilezéssel történő előállítása5	6
24. reakcióséma: Az 1c és 1d előállítása5	7
25. reakcióséma: Az ezüst(I)-NHC komplexek általános előállítása	8
26. reakcióséma: A 3g előállítási sémája6	i3
27. reakcióséma: Fenilacetilén hidratálása6	i9
<i>29. reakcióséma:</i> 1-Oktin hidratálása8	57
<i>30. reakcióséma:</i> Difenilacetilén hidratálása8	8
31. reakcióséma: Propargil-alkohol hidratálása	0

Táblázatok jegyzéke

1. táblázat: Ezüst(I)-N-heterociklusos bisz-karbén komplexek
2. táblázat: Arany(I)-N-heterociklusos karbén komplexek kitermelése65
3. táblázat: A karbén szén ¹³ C NMR kémiai eltolódása az arany(I) mono- és
bisz-karbén komplexek esetén66
4. táblázat: Fenilacetilén katalitikus hidratálása 4a komplexszel, a ko-
katalizátor hatása70
5. táblázat: Az oldószer hatása a fenilacetilén hidratálására
6. táblázat: Terminális alkinek hidratálása 4a komplexszel75
7. táblázat: Fenilacetilén hidratálása különböző Au(I)-NHC komplexszel75
8. táblázat: Aromás alkinek hidratálása 4g katalizátorral
9. táblázat: Aromás alkinek hidratálása 0,1 mol% 4h katalizátorral81
10. táblázat: Fenilacetilén hidratálása különböző MeOH/H ₂ O elegyekben83
<i>11. táblázat:</i> 1-Oktin hidratálása88
12. táblázat: Difenilacetilén hidratálása 4h komplexszel

Függelék 1

Szám	Jelölés	Szerkezeti képlet
1a	BEtSI	
1b	EtPhBSI	⊖ _{O3} S N⊕N SO ₃ Na
1c	MePrSI	
1d	BuPrSI	$N \xrightarrow{\oplus} N \xrightarrow{\odot} SO_3^{\odot}$
1e	BPrSI	
1f	PhPrBSI	\odot $N \oplus N$ SO_3Na 1
1g	sIMesH ⁺ Cl ⁻	NaO ₃ S N N CI [⊕] SO ₃ Na
1h	sSIMesH⁺Cl⁻	NaO ₃ S NNA NN Cl⊖ 1
2	PhSIm	⊖ _{O3} S N⊕N

Szám	Jelölés	Szerkezeti képlet	
3a	Na ₃ [Ag(BEtSI) ₂]	NaO ₃ S N N SO ₃ Ag $^{\oplus}$ NaO ₃ S N SO ₃ Na	
3b	Na ₃ [Ag(EtPhBSI) ₂]	PO ₃ S Na Ag [®] NaO ₃ S N NaO ₃ S N	
3с	Na[Ag(MePrSI) ₂]	N Ag [®] NaO ₃ S	
3d	Na[Ag(BuPrSI) ₂]	$N \rightarrow N \rightarrow SO_3^{\ominus}$ Ag^{\oplus} $NaO_3S \rightarrow N \rightarrow N$	
3e	Na[Ag(BPrSI) ₂]	NaO ₃ S N N SO $_3^{\ominus}$ Ag $^{\oplus}$ NaO ₃ S N SO ₃ Na	
3f	Na ₃ [Ag(PhPrBSI) ₂]	[⊕] O ₃ S N Ag [⊕] NaO ₃ S SO ₃ Na SO ₃ Na	

3g	Na ₃ [Ag(sIMes) ₂]	NaO ₃ S NaO ₃ S
3h	Na3[Ag(sSIMes)2]	NaO ₃ S N _W NaO ₃ S NaO ₃ S NaO ₃ S NaO ₃ S NaO ₃ S NaO ₃ S

Szám	Jelölés	Szerkezeti képlet
4a	Na ₂ [AuCl(BEtSI)]	NaO ₃ S N SO ₃ Na
		 Au Cl
4b	Na ₂ [AuCl(EtPhBSI)]	N=0 SO3Na
		Au Cl
4c	Na[AuCl(MePrSI)]	N N SO ₃ Na
		 Au Cl
4d	Na[AuCl(BuPrSI)]	N N SO ₃ Na
		 Au Cl
4 e	Na ₂ [AuCl(BPrSI)]	NaO ₃ S N N N N SO ₃ Na
		 Au Cl
4g	Na ₂ [AuCl(sIMes)]	NaO ₃ S
		Au
		Cl
4h	Na ₂ [AuCl(sSIMes)]	NaO ₃ S N N SO ₃ Na
		Cl

Szám	Jelölés	Szerkezeti képlet
5a	Na ₃ [Au(BEtSI) ₂]	NaO ₃ S N NaO ₃ S N N NaO ₃ S N N SO ₃ Na
5b	Na ₃ [Au(EtPhBSI) ₂]	[⊖] O ₃ S N N SO ₃ Na Au [⊕] SO ₃ Na NaO ₃ S N N N
5c	Na[Au(MePrSI) ₂]	NaO ₃ S N N SO [©] ₃
5d	Na[Au(BuPrSI) ₂]	NaO ₃ S
5e	Na[Au(BPrSI) ₂]	NaO ₃ S N Au [⊕] NaO ₃ S N N SO ₃ Na

Függelék 2.

2.1. tablazat

Összegképlet	$C_{14}H_{28}AgN_4Na_3O_{16}S_4$	$C_{14}H_{28}AuN_4Na_3O_{16}S_4$
Molekulatömeg	$M_r = 813,48$	$M_r = 902,58$
Hőmérséklet (K)	293(1)	293(1)
Hullámhossz (Å)(Mo α)	0,71073	0,71073
Kristályrendszer	triklin	triklin
Tércsoport	P-1	P-1
Bomlás mértéke (%)	11	10
Elemi cella dimenziók		
a (Å)	5,6376(10)	5,5943(10)
b (Å)	9,6811(10)	9,6469(10)
c (Å)	13,497(1)	13,5881(10)
α (°)	104,309(10)	105,027(10)
β (°)	96,955(10)	97,045(10)
γ (°)	96,131(10)	95,592(10)
$V(Å^3)$	701,34(15)	696,47(15)
Z	1	1
F (000)	412	444
Számított sűrűség D _x	1,926	2,152
$(Mg m^{-3})$		
Abszorpciós együttható (mm ⁻¹)	1,14	5,7
Kristályméret (mm ³)	0,35 imes 0,2 imes 0,2	0,3 imes 0,25 imes 0,2
Gyűjtött reflexiók száma	2537	2547
Paraméterek száma	212	207
$R(\%) / wR^{2}(\%)$	7,2 / 18,4	7,1 / 17,5
Maradó csúcs (eÅ ⁻³)		
(nehéz atom közelében)	2,08 / -2,75	7,56 / -5,24
Jósági tényező, S	0,91	1,18

C2—N1	1,349(6)	C31—N3	1,456(6)
C2—N3	1,358(6)	C31—C32	1,509(6)
C2—Ag1	2,066(5)	C32—S2	1,770(5)
C4—C5	1,342(8)	011—S1	1,448(4)
C4—N3	1,367(6)	O12—S1	1,456(4)
C5—N1	1,384(6)	O13—S1	1,443(4)
C11—N1	1,462(6)	O21—S2	1,460(4)
C11—C12	1,502(6)	O22—S2	1,453(4)
C12—S1	1,783(5)	O23—S2	1,460(3)

2.2. táblázat. A **3a**-komplex fontosabb kötéstávolság adatai Å egységekben.

2.3. táblázat. Az **5a**-komplex fontosabb kötéstávolság adatai Å egységekben.

C2—N1	1,333(12)	C31—N3	1,451(12)
C2—N3	1,337(13)	C31—C32	1,512(12)
C2—Au1	2,025(10)	C32—S2	1,774(10)
C4—C5	1,348(15)	011—S1	1,456(8)
C4—N3	1,370(14)	O12—S1	1,454(9)
C5—N1	1,378(13)	O13—S1	1,442(8)
C11—N1	1,451(12)	O21—S2	1,467(8)
C11—C12	1,526(12)	O22—S2	1,456(8)
C12—S1	1,769(9)	O23—S2	1,445(8)

5a		3 a		
N1—C2—N3	106,1(8)	N1—C2—N3	103,7(4)	
N1—C2—Au1	127,1(7)	N1—C2—Ag1	127,7(3)	
N3—C2—Au1	126,7(7)	N3—C2—Ag1	128,4(3)	
C5—C4—N3	107,5(9)	C5-C4-N3	106,9(4)	
C5—C4—H4	126,2	C5—C4—H4	126,6	
N3—C4—H4	126,2	N3—C4—H4	126,6	
C4—C5—N1	105,7(9)	C4—C5—N1	106,3(4)	
C4—C5—H5	127,2	C4—C5—H5	126,8	
N1—C5—H5	127,2	N1—C5—H5	126,8	
N1—C11—C12	113,4(8)	N1-C11-C12	114,1(4)	
C11—C12—S1	114,8(7)	C11—C12—S1	115,4(3)	
N3—C31—C32	111,2(8)	N3-C31-C32	111,7(4)	
C31—C32—S2	113,0(7)	C31—C32—S2	113,5(3)	
C2—N1—C5	110,8(8)	C2—N1—C5	111,4(4)	
C2—N1—C11	125,1(8)	C2—N1—C11	124,3(4)	
C5—N1—C11	123,9(8)	C5—N1—C11	124,3(4)	
C2—N3—C4	109,9(8)	C2—N3—C4	111,6(4)	
C2—N3—C31	125,7(8)	C2—N3—C31	123,9(4)	
C4—N3—C31	124,3(9)	C4—N3—C31	124,3(4)	
O13—S1—O12	113,1(5)	O13—S1—O12	111,4(3)	
013—S1—O11	113,4(5)	013—\$1—011	114,2(3)	
012—S1—011	111,3(6)	012—S1—011	112,7(3)	
O13—S1—C12	108,2(5)	O13—S1—C12	104,7(2)	
O12—S1—C12	105,2(5)	O12—S1—C12	107,9(2)	
O11—S1—C12	104,8(5)	O11—S1—C12	105,3(2)	
O23—S2—O22	114,1(5)	O23—S2—O22	113,9(2)	
O23—S2—O21	112,5(5)	O23—S2—O21	112,3(2)	
O22—S2—O21	112,0(5)	O22—S2—O21	105,3(2)	
O23—S2—C32	104,6(5)	O23—S2—C32	106,3(2)	
O22—S2—C32	107,1(5)	O22—S2—C32	105,3(2)	
O21—S2—C32	105,7(5)	O21—S2—C32	105,9(2)	
C2—Au1—C2 ^{vi}	180,0(5)	C2 ^{viii} —Ag1—C2	180,000(2)	

2.4. táblázat. A **3a** és **5a** komplex fontosabb kötésszög adatai Å egységekben.