

Doktori (PhD) értekezés tézisei

**Vízoldható tetrahidroszalén komplexek
előállítása és egyes katalitikus sajátságai**

Bunda Szilvia

Témavezető: Prof. Dr. Joó Ferenc



DEBRECENI EGYETEM

Kémia Tudományok Doktori Iskola

Debrecen, 2022

Rövidítések

ESR	elektronspin rezonancia spektroszkópia
ESI-TOF-MS	elektroporlasztásos ionizációs tömegspektrometria
ICP-OES	induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrometria
NMR	mágneses magrezonancia spektroszkópia
TOF	időegységre jutó katalitikus ciklusok száma (h^{-1})
SC-XRD	egykristály röntgendiffrakció
$\text{p}K_{\text{a}}$	deprotonálódási állandó

I. Bevezetés és célkitűzések

A környezetvédelmi törekvések megvalósítása társadalmunk egyre inkább kiemelt feladatává vált. A korszerű ipari technológiákban egyre nagyobb igény mutatkozik az olcsó fémkatalizátorok használatára. Tehát szükség van új, hatékony fémkomplexek fejlesztésére, hiszen általuk iparilag jelentős alapanyagokat lehet előállítani és a folyamatokat egyszerűbbé és fenntarthatóbbá tehetjük.

Az N_2O_2 típusú ligandumok fontos szerepet játszanak a modern koordinációs kémia fejlődésében, új fémkomplex katalizátorok előállításában. Gyógyszerkémiailag vonatkozású alkalmazásuk is jelentős, hiszen az összetett gyógyszermolekulák előállítását is nagyban megkönnyíti egy megfelelően kiválasztott katalizátor. Egyre elterjedtebben használják származékaikat az orvosi vegytanban is, mivel anti-tumor és citotoxikus hatásukról is beszámoltak, így potenciálisan használhatóak *in vitro* és *in vivo* vizsgálatokban is. Sokféleségük és könnyű módosíthatóságuk miatt fémkomplexeik katalitikus alkalmazása jelentős, mivel számos részfolyamatban használhatóak.

A fentiek érdekében terveztem új vízoldható N_2O_2 donor ligandumok (szulfoszalánok), valamint palládium és más, olcsóbb átmenetifém komplexeik előállítását, és ezek oldategyensúlyi vizsgálatát.

A szulfoszalán ligandumok és fémkomplexeik igen változatos koordinációs kémiával jellemezhetőek, hiszen a kialakuló komplexek szerkezetét a fémion minősége jelentősen befolyásolja.

Fontos a párhuzamosan végzett komplexképződési és katalitikus vizsgálat, hiszen az új katalizátorok előállítása összetett megközelítést igényel. Tehát munkám legfontosabb újdonsága a fémkomplexek stabilitásának pH-potenciometriás meghatározása, a vizes oldatok pH-értékeinek függvényében mutatott eloszlásuk számítása, és a katalitikus aktivitásuk pH-függésének összevetése – röviden: a koordinációs kémia és a homogén katalízis összekapcsolása.

Ebből kifolyólag célul tűztük ki a környezetre kevésbé ártalmas, új, hatékony katalitikus reakciók és a hozzájuk alkalmazható ligandumok és katalizátorok tervezését és szintézisét. Célunk volt továbbá a komplexképződés és katalitikus tulajdonságok vizsgálatának kiterjesztése a Pd(II) mellett más olcsóbb fémionokra is, elsősorban a Ni(II)- és Cu(II)-esetekre.

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

Az előállított Pd(II), Ni(II) és Cu(II)-szulfoszalán katalizátorok optimális alkalmazási körülményeit néhány speciálisan kiválasztott homogén katalitikus reakcióban (hidrogénezés, C-C keresztkapcsolás, Henry-reakció) kívántam meghatározni: megvizsgálni az egyes oldószerek és bázisok hatását a reakciókra, vagy összehasonlítani a különböző nyomáson és hőmérsékleten végrehajtott kísérleteket.

A katalitikus reakciók feldolgozásánál, beleértve a termékanalízist is, gyakran elkerülhetetlen a szerves oldószerek alkalmazása. Azonban a zöld kémia alapelveit figyelembe véve, ki kell váltanunk a szerves oldószerek használatát. *Ezért is volt célunk olyan módszer fejlesztése, mely a Suzuki-Miyaura kapcsolat során kiváló hozammal keletkező biaril-származékok előállítását és tisztítását szerves oldószer alkalmazása nélkül is lehetővé teszi.*

A fenntartható fejlődés egyik alappillére a használt katalizátorok újrafelhasználása vagy újrafeldolgozása. Gazdasági vonatkozása is jelentős a drága nemesfém-tartalmú katalizátorok minél nagyobb mértékű visszanyerésének és ismételt felhasználásának. *Kutatásaim további célja volt emiatt az új Pd(II)-komplexek ismételt felhasználásának vizsgálata több egymást követő reakcióban.*

II. Alkalmazott vizsgálati módszerek

A vizsgált ligandumok és Pd(II)-komplexeik jellemzéséhez ^1H - és ^{13}C -NMR spektroszkópiát, ESI-TOF-MS tömegspektrometriát, infravörös spektroszkópiát és elemvizsgálást is használtunk.

A paramágneses sajátságú Cu(II)-komplexeik jellemzéséhez hazai és nemzetközi együttműködés keretében lehetőségünk volt ESR spektroszkópiás méréseket végezni.

Az előállított szulfonált szalán ligandumok és egyes fémkomplexeik molekulaszervezetét egykristály röntgendiffrakciós (SC-XRD) mérésekkel is alátámasztottuk.

A különböző szulfonált tetrahidroszalén ligandumok és fémkomplexeik esetében ezen mérések kiegészültek még pH-potenciometriás titrálással. Ezzel a módszerrel nem csak a komplexképződést vizsgáltuk, de a ligandumok tisztaságát is ellenőriztük. Meghatároztuk továbbá a ligandumokra jellemző deprotonálódási állandókat, valamint a kialakuló fémkomplexeik (Pd(II)-, Cu(II)-, Ni(II)-komplexeik) összetételét és stabilitási állandóit is. A ligandumok mikro- és makroállandóinak meghatározásához NMR-pH titrálásokat is végeztünk.

UV és UV-látható spektrofotometriás módszerrel vizsgáltuk az előállított Cu(II)- és a Ni(II)-komplexeik oldatait.

A Suzuki-Miyaura reakciókhoz Schlenk technikát alkalmaztam, a hidrogénezési reakciókat pedig erre a célra kialakított nyomásálló üvegreaktorban végeztem.

A Suzuki-Miyaura kapcsolás során előállított bifenilek tisztaságát gázkromatográfiásan és ^1H - és ^{13}C -NMR spektroszkópiás módszerrel is ellenőriztem. A Suzuki-Miyaura reakció során C-C kapcsolt termékek palládium-tartalmát ICP-OES módszerrel határoztam meg.

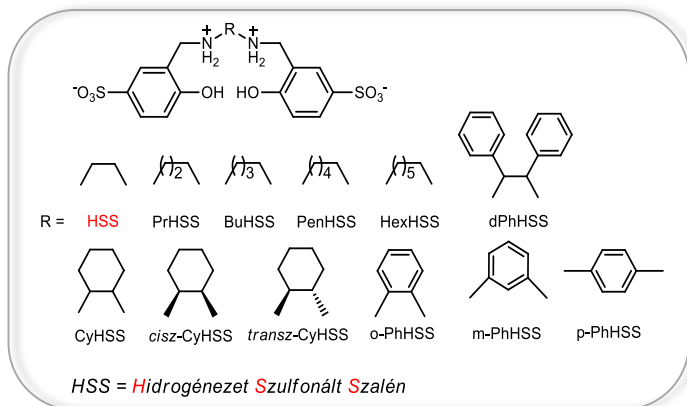
A hidrogénezési reakcióknál a termékek analízisét szintén gázkromatográfiásan állapítottam meg. A nitroaldol reakciók esetében ^1H -NMR spektroszkópiás módszert használtam a konverzió meghatározására.

III. Új tudományos eredmények

Doktori kutatásaimat a vizes közegű fémorganikus katalízis terén végeztem, két fő célkitűzéssel. **Egyrészt jelentősen bővíteni kívántam a szalén típusú ligandumok vízoldható és vízben stabilis változatainak, a szulfonált és hidrogénezett szaléneknek, azaz a szulfoszalénoknak a körét, valamint a komplexképző tulajdonságaikra vonatkozó ismereteinket. Másrészt az új ligandumokkal kialakított Pd(II)-, Ni(II)- és Cu(II)-komplexek katalitikus alkalmazását terveztem szintetikusan hasznos reakciókban.** Törekedtem arra – és ez kapcsolja össze a két nagy vizsgálati irányt –, hogy a katalitikus reakciók körülményeinek megválasztásában és optimalálásában felhasználjam a fémkomplexek képződésre és stabilitására meghatározott adatokat, az eredmények értelmezésében pedig figyelembe vegyem a fémkomplex katalizátorok molekulaszervezeti jellemzőit.

1. Új szulfonált szalén típusú ligandumok szintézise és jellemzése

1.1 Öt az irodalomban még le nem írt szulfonált szalén típusú ligandumot, valamint további hét vegyületet összehasonlító vizsgálatok céljából állítottam elő (**1. ábra**).



1. ábra: A vizsgált ligandumok szerkezeti képletei

Az új szulfonált szalánok szerkezetét és összetételét műszeres spektroszkópiai mérésekkel (^1H - és ^{13}C -NMR, IR, ESI-TOF-MS, ESR), valamint elemvizsgálattal jellemeztem.

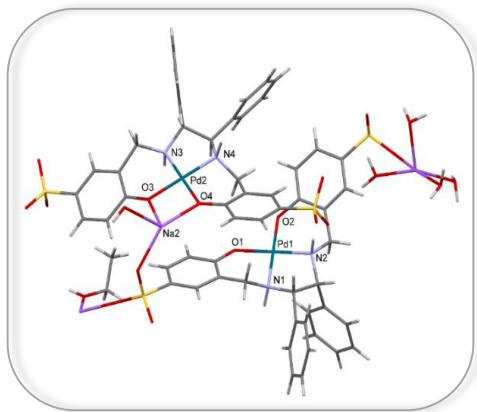
Hét – irodalomban még nem ismert – ligandum szilárd fázisú molekulaszervezetét egykristály röntgendiffrakcióval is igazoltuk.

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

2.1 Új eljárást dolgoztam ki a Pd(II)-szulfoszalán komplexek mechanokémiai előállítására. A megfelelő szulfonált szalánt, $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ és NaHCO_3 jelenlétében achát mozsárban alaposan eldörzsöltem.

Előállítottam összesen nyolc Pd(II)-szulfoszalán komplexet ($(\text{NH}_4)_2[\text{PdCl}_4]$ és a megfelelő ligandum enyhén lúgos vizes oldatban történő reakciójával (jellemzően 80-90% körüli kitermeléssel) is.

Munkám során három új Pd(II)-komplexből ($\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{PrHSS})]$; $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{BuHSS})]$; $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{dPhHSS})]$) sikerült röntgendiffrakciós mérésre alkalmas egykristályt növeszteni (2. ábra). Ezek az első szulfonált szalánt tartalmazó Pd(II)-komplexek az irodalomban. Vizsgálatuk kiválóan kiegészíti a komplexek spektroszkópiás jellemzését.



2. ábra: A $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{dPhHSS})]$ komplex molekulaszervezete

2.2 Elsőként állítottam elő a $K_2[Ni(HSS)]$, $K_2[Ni(CyHSS)]$ és $K_2[Ni(dPhHSS)]$ komplexeket: a megfelelő szulfoszalán ligandum és $Ni(CH_3COO)_2$ reakciójával (kitermelés 83-90%).

2.3 Előállítottam és jellemeztem öt új Cu(II)-szulfoszalán komplexet a $Cu(CH_3COO)_2$ és a megfelelő ligandum enyhén lúgos vizes oldatban végrehajtott reakciójával (kitermelés: 59-92%). A $K_2[Cu(PrHSS)]$ komplex szilárd fázisú molekulaszervezetét röntgendiffrakciós méréssel is bizonyítottuk.

2.4 Megállapítottuk, hogy a szerkezeti vizsgálatok valamennyi fémkomplex esetében a ligandum *O,N,N,O* négyfogú koordinációját erősítették meg, a diamin egység nitrogénjeit összekötő híd (diamin híd) méretétől és szerkezetétől függően, torzult síknégyszetes geometriával.

3. Tanulmányoztuk a szulfonált szalán típusú ligandumok protonálódási egyensúlyainak vizsgálatát vizes oldatokban

3.1 Megállapítottuk a teljesen protonált HSS, PrHSS és a BuHSS, *cisz*-CyHSS, *transz*-CyHSS, és a dPhHSS szulfoszalán ligandumok deprotonálódási állandóit (pK_a) pH-potenciometriás titrálással (**1. táblázat**). Ilyen típusú méréseket, melyek az *N2O2* ligandumú, potenciálisan katalitikus aktivitású fémkomplexek oldatbeli egyensúlyait és valószínű szerkezetét írják le, korábban még nem közöltek az irodalomban.

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

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

^a A 3σ standard szórás a zárójelben található.

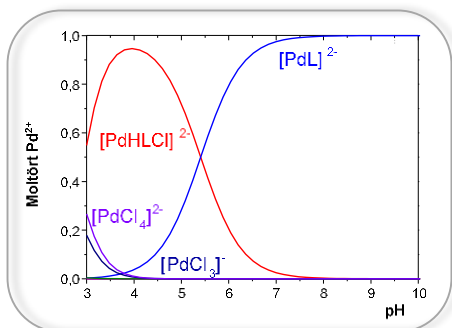
3.2 A pH-függő ^1H - és ^{13}C -NMR spektrumok elemzésével megmutattam, hogy a legkisebb mérhető $\text{p}K_{\text{a}}$ -érték a szekunder ammóniumion deprotonálásához tartozik. Ilyenkor a kialakuló amino- és a protonált fenolos hidroxilcsoport között molekulán belüli hidrogénkötés alakul ki. A pH növelésekor először a fenolos hidroxilcsoportok deprotonálása következik be, míg a legnagyobb $\text{p}K_{\text{a}}$ (pl. HSS esetében $\text{p}K_{\text{a}}(\text{HL}) = 10,64$) a másik ammóniumion deprotonálódásához tartozik.

4. Jellemeztük a szulfonált szalán ligandumot tartalmazó Pd(II)-, Ni(II)- és Cu(II)-komplexek képződését vizes oldatokban

4.1 Meghatároztam pH-potenciometriás titrálással a Pd(II) és Ni(II) HSS, PrHSS és BuHSS szulfonált szalánokkal képzett komplexeinek a stabilitási állandóit, valamint a Cu(II) esetében még elvégeztem a *cis*-CyHSS, *transz*-CyHSS és dPhHSS ligandumokkal kialakuló komplexek pH-potenciometriás vizsgálatát.

4.2 Kimutattam, hogy a szulfoszalán ligandumok kiváló komplexképzők az említett fémionok esetén, és képesek megakadályozni a hidroxo-komplexek képződését lúgos oldatokban is. Mindhárom fémion esetén *O,N,N,O* csatolt kelátrendszerek alakulnak ki, és a létrejövő komplexek általában axiálisan torzult síknégyszetes geometriával jellemezhetők. E megállapítást a Ni(II)-és Cu(II)-komplexeknél az UV-látható spektroszkópiás, a Cu(II) esetében pedig az ESR spektroszkópiás adatok meghatározásával is alátámasztottam.

4.3 Megállapítottam, hogy a komplexképződés $[\text{Pd}(\text{HL})\text{Cl}]$, ill. $[\text{Ni}(\text{HL})]$, $[\text{Cu}(\text{HL})]$ részecske kialakulásával kezdődik, átfedésben az $[\text{ML}]$ részecske képződésével (**3.ábra**). A stabilitási állandók ismeretében szerkesztett eloszlási görbékből látható, hogy a Pd(II)- és Ni(II)-komplexek vizes oldatában $\text{pH} \geq 8$ kémhatásnál kizárólag az $[\text{ML}]$ összetételű komplexek vannak jelen, ami a katalitikus tulajdonságok pH-függésének értelmezéséhez nyújt támpontokat.



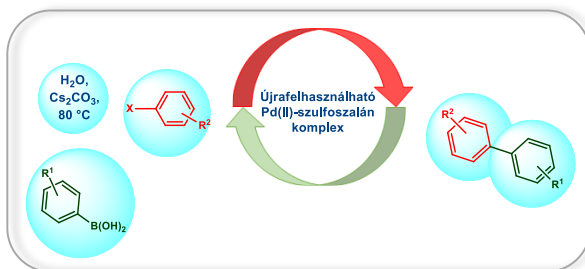
3. ábra: A Pd(II):HSS = 1:1 rendszerben képződött komplexek eloszlása a pH függvényében ($c_L = 2,0 \text{ mM}$)

5. Tanulmányoztuk a Pd(II)-szulfoszalán katalizátorok alkalmazását vizes közegű Suzuki-Miyaura C-C keresztkapcsolási reakciókban

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

5.2 Megállapítottam, hogy a Pd(II)-szulfoszalán komplexek katalitikus aktivitása függ a diamin híd méretétől és szerkezetétől. A legnagyobb katalitikus aktivitást ($\text{TOF} = 23000 \text{ h}^{-1}$) a $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{dPhHSS})]$ komplex esetében tapasztaltam, míg a legkisebbet a $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{HSS})]$ mutatta ($\text{TOF} = 3250 \text{ h}^{-1}$).

5.3 Kidolgoztam egy módszert mely lehetővé teszi a biarilok gyors és egyszerű szintézisét szerves oldószer felhasználása nélkül, így ez egy "fenntarthatóbb" eljárás. Kiemelendő, hogy vizes közegben a kapcsolt bifenilek a reakciók végén egyszerű szűréssel izolálhatók és híg sósavas vizes mosás után tisztán kinyerhetők (4. ábra). Palládium tartalmuk az általam szintetizált 20 bifenil származék közül 14 esetében nem haladta meg a gyógyszeriparban elfogadhatónak minősített 5 ppm értéket.



4. ábra: Környezetbarát szintézismódszer és újrafelhasználhatóság

5.4 Kihasználtam, hogy a vizes fázisban oldott katalizátorok több egymást követő reakcióban is felhasználhatónak bizonyultak (**4. ábra**). Azt tapasztaltam, hogy a $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{BuHSS})]$ katalizátor akár három egymást követő ciklusban is felhasználható a kitermelés lényeges csökkenése nélkül.

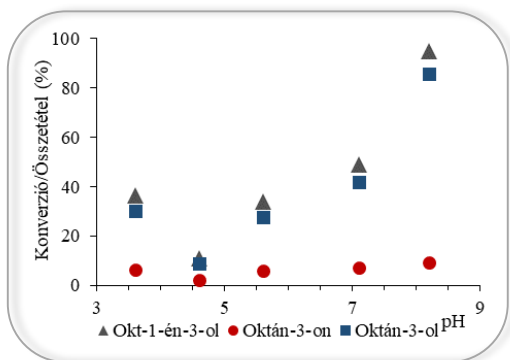
6. Tanulmányoztuk a Pd(II)- és Ni(II)-szulfosalán katalizátorok alkalmazását vizes közegű redox izomerizációs és hidrogénezési reakciókban

6.1 Igazoltuk, hogy katalízis szempontjából a reakcióelegy pH-jának változásai (**3. ábra**) erőteljesen befolyásolják a kialakuló fémkomplexeket (mind összetételüket, mind koncentrációjukat), és ez tükröződik a katalitikus reakciók eredményeiben, mivel befolyásolja a termék(ek) hozamát és a szelektivitást is.

Megvizsgáltam a $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{HSS})]$ komplex pH-függő katalitikus aktivitását az okt-1-én-3-ol hidrogénezésében és redox izomerizációjában (**5. ábra**).

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

Ez a megközelítés segíti a vizes oldatokban zajló homogén katalízis során a katalitikusan aktív komplexféleségek tényleges azonosítását.



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

Reakciókörülmények: $2,5 \cdot 10^{-7}$ mol $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{HSS})]$; $2,5 \cdot 10^{-4}$ mol okt-1-én-3-ol; $V = 3$ ml acetát puffer; $I = 0,2$ M KCl; $p(\text{H}_2) = 1$ bar; $t = 30$ perc; $T = 40$ °C.

6.2 Megállapítottam, hogy az $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{HSS})]$ katalizálja okt-1-én-3-ol vizes közegű redox izomerizációját és hidrogénezését. A reakció csak H_2 jelenlétében játszódott le, amikor viszont a fő termék a telített alkohol, oktán-3-ol volt, a redox izomerizációban képződött oktán-3-on hozama nem haladta meg a 6%-ot.

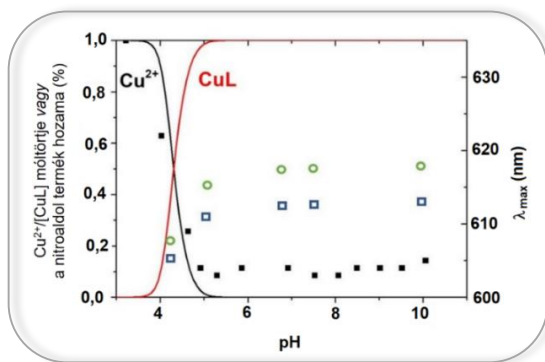
Hasonló szelektivitást tapasztaltam az esztragnol (4-allil-anizol) vizes közegben, enyhe körülmények között végzett, $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{HSS})]$ -katalizált hidrogénezésében is: a termék nagy része a hidrogénezett esztragnol, vagyis a *p*-metoxi-propilbenzol. Az izomerizált termékeket, a *transz*- illetve *cisz*-anetolt, a reakcióelegyek csak kis mennyiségben (2-5%) tartalmazták.

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

7. Tanulmányoztuk a Cu(II)-szulfoszalán katalizátorok alkalmazását vizes közegű Henry-reakcióban

7.1 Kimutattam, hogy az általam elsőként előállított Cu(II)-szulfoszalán komplexek alkalmasak a nitrometán valamint a benzaldehid és származékai nitroaldol reakciójának (Henry-reakció) katalízisére vizes, vagy víz-metanolos közegben, aerob körülmények között. Legaktívabbnak a $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{dPhHSS})]$ bizonyult.

7.2 Megállapítottam a $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{dPhHSS})]$ katalizátorral a reakció sebességének pH-függését (**6. ábra**). Összevetve a Cu(II)/dPhHSS rendszerben a pH-potenciometriás mérésekkel meghatározott részecske-eloszlással egyértelműen megállapítható, hogy a katalízis jelensége az általam a szintetikus reakciókhoz használt pH-értéken egyértelműen a [CuL] összetételű Cu(II)-szulfoszalán komplexhez köthető, nem pedig a komplex esetleges disszociációjából származó Cu^{2+} -ionokhoz.



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

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

IV. Az eredmények hasznosítási lehetőségei

Eredményeim igazolják, hogy a szulfonált szalán ligandumok vizes oldatban számos fémionnal stabilis komplexet képeznek. Az így kialakuló komplexek hatékony katalizátornak bizonyultak különféle vizes közegű reakciókban (C-C keresztkapcsolás, hidrogénezés, Henry-reakció) és a reakciók körülményei között is megőrzik stabilitásukat. A vizes közeg alkalmazása lehetőséget ad vízben nem oldódó reakciótermékek egyszerű izolálására, és/vagy a vizes fázisban oldott katalizátor visszanyerésére és ismételt felhasználására.

Az elért eddigi eredmények alapján érdemesnek látszik a vizsgálatok kiterjesztése több más, a homogén katalízisben kiemelkedő szerepet játszó, vagy éppen az utóbbi időben egyre inkább előtérbe kerülő fémion, mint pl. a Ru(II), Ir(III), Co(II) vagy Mn(II) szulfoszalán-komplexeire is.

V. Köszönetnyilvánítás

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

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

Köszönöm a támogatást a Technológiai Minisztérium ED_18-1-2019-0028 Járműipari fejlesztési programjának is.

VI. Tudományos közlemények

Az értekezés alapjául szolgáló közlemények

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

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

DOI: 10.1021/acs.joc.8b02340

IF: 4.805, **Q1**

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

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

DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2019.110945

IF: 3.224, **Q2**

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

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

DOI: 10.3390/molecules25173993

IF: 3.267, **Q1**

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

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

DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c01264

IF: 5.165, **Q1**

További közlemények

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

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

DOI:10.1016/j.catcom.2020.106153

IF: 3.612, **Q1**

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

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

DOI: 10.1016/j.mcat.2020.111331

IF: 3.387, **Q1**



DEBRECENI
EGYETEM

DEBRECENI EGYETEM
EGYETEMI ÉS NEMZETI KÖNYVTÁR

H-4002 Debrecen, Egyetem tér 1, Pf.: 400
Tel.: 52/410-443, e-mail: publikaciok@lib.unideb.hu

Nyilvántartási szám: DEENK/122/2022.PL
Tárgy: PhD Publikációs Lista

Jelölt: Bunda Szilvia
Doktori Iskola: Kémiai Tudományok Doktori Iskola
MTMT azonosító: 10066108

A PhD értekezés alapjául szolgáló közlemények

Idegen nyelvű tudományos közlemények külföldi folyóiratban (4)

1. **Bunda, S.**, May, N. V., Bonczidai-Kelemen, D., Udvardy, A., Ching, H. Y. V., Nys, K., Samanipour, M., Van Doorslaer, S., Joó, F., Lihí, N.: Copper(II) Complexes of Sulfonated Salan Ligands: Thermodynamic and Spectroscopic Features and Applications for Catalysis of the Henry Reaction.
Inorg. Chem. 60 (15), 11259-11272, 2021. ISSN: 0020-1669.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c01264>
IF: 5.165 (2020)
2. Lihí, N., **Bunda, S.**, Udvardy, A., Joó, F.: Coordination chemistry and catalytic applications of Pd(II)-, and Ni(II)-sulfosalan complexes in aqueous media.
J. Inorg. Biochem. 203, 1-7, 2020. ISSN: 0162-0134.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2019.110945>
IF: 4.155
3. **Bunda, S.**, Voronova, K., Kathó, Á., Udvardy, A., Joó, F.: Palladium (II)-Salan Complexes as Catalysts for Suzuki-Miyaura C-C Cross-Coupling in Water and Air. Effect of the Various Bridging Units within the Diamine Moieties on the Catalytic Performance.
Molecules. 25, 1-21, 2020. EISSN: 1420-3049.
DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules25173993>
IF: 4.411
4. **Bunda, S.**, Udvardy, A., Voronova, K., Joó, F.: Organic Solvent-Free, Pd(II)-Salan Complex-Catalyzed Synthesis of Biaryls via Suzuki-Miyaura Cross-Coupling in Water and Air.
J. Org. Chem. 83 (24), 15486-15492, 2018. ISSN: 0022-3263.
DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.joc.8b02340>
IF: 4.745





**DEBRECENI
EGYETEM**

**DEBRECENI EGYETEM
EGYETEMI ÉS NEMZETI KÖNYVTÁR**

H-4002 Debrecen, Egyetem tér 1, Pf.: 400
Tel.: 52/410-443, e-mail: publikaciok@lib.unideb.hu

További közlemények

Idegen nyelvű tudományos közlemények külföldi folyóiratban (2)

5. Purgel, M., Fehér, P. P., Balogh, Á. K., **Bunda, S.**, Joó, F.: Water-mediated formation of hydride derivatives from flexible Pd-salen complexes: A DFT study.
Molecular Catalysis. 500, 1-9, 2021. ISSN: 2468-8231.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.111331>
IF: 5.062 (2020)
6. Gombos, R., **Bunda, S.**, Nagyházi, B., Joó, F.: Homogeneous catalytic hydrogenation of lipids in aqueous dispersions and bacterial cell membranes with an efficient water-soluble Pd(II)-sulfosalan catalyst, Na₂[Pd(HSS)].
Catal. Commun. 147, 1-5, 2020. ISSN: 1566-7367.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2020.106153>
IF: 3.626

A közlő folyóiratok összesített impakt faktora: 27,164

A közlő folyóiratok összesített impakt faktora (az értekezés alapjául szolgáló közleményekre): 18,476

A DEENK a Jelölt által az iDEa Tudóstérbe feltöltött adatok bibliográfiai és tudományometriai ellenőrzését a tudományos adatbázisok és a Journal Citation Reports Impact Factor lista alapján elvégezte.

Debrecen, 2022.03.24.

