

Egyetemi doktori (PhD) értekezés

ÚJ Ru(II)-*N*-HETEROCIKLUSOS KARBÉN KOMPLEXEK ELŐÁLLÍTÁSA ÉS KATALITIKUS ALKALMAZÁSA

Marozsán Natália

Témavezető: Dr. Joó Ferenc, egyetemi tanár



DEBRECENI EGYETEM
Természettudományi és Informatikai Doktori Tanács
Kémia Doktori Iskola

Debrecen, 2018.

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

Debrecen, 2018. március 12.

a jelölt aláírása

Tanúsítom, hogy Marozsán Natália doktorjelölt 2012-2015. között a fent megnevezett Doktori Iskola Reakciókinetika és katalízis programjának keretében irányításommal végezte munkáját. Az értekezésben foglalt eredményekhez a jelölt önálló alkotó tevékenységével meghatározóan hozzájárult. Az értekezés elfogadását javaslom.

Debrecen, 2018. március 12.

a témavezető aláírása

ÚJ RU(II)-N-HETEROCIKLUSOS KARBÉN KOMPLEXEK ELŐÁLLÍTÁSA ÉS KATALITIKUS ALKALMAZÁSA

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

Írta: Marozsán Natália, okleveles vegyész

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

Témavezető: Dr. Joó Ferenc, egyetemi tanár

A doktori szigorlati bizottság:

elnök: Dr. Bazsa György, professzor emeritus

tagok: Dr. Zsigmond Ágnes, egyetemi docens

Dr. Buglyó Péter, egyetemi docens

A doktori szigorlat időpontja: 2017. június 8.

Az értekezés bírálói:

Dr.

Dr.

Dr.

A bírálóbizottság:

elnök: Dr.

tagok: Dr.

Dr.

Dr.

Dr.

Az értekezés védésének időpontja: 2018.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

„Gyönyörködj az Úrban, és megadja szíved kéréseit! Hagyd az Úrra utadat, bízzál benne, mert ő munkálkodik.”

Zsoltárok könyve, 37. fejezet, 4-6. vers

Hálával tartozom témavezetőmnek *Dr. Joó Ferenc* egyetemi tanárnak önzetlen segítségéért. A közös munka során bármikor fordulhattam hozzá kérdéseimmel, ő mindig mellettem állt és támogatott. Az ő segítése nélkül nem készülhetett volna el jelen dolgozat.

Külön köszönet illeti *Győrváriné Dr. Horváth Henrietta* tudományos főmunkatársat, aki mindvégig figyelemmel kísérte szakmai munkámat, mindig hasznos tanácsokkal látott el és bátorító szavai nagyban hozzásegítettek a sikeres kutatómunkámhoz.

Köszönöm *Dr. Papp Gábor* egyetemi docensnek és *Paraghné Erdei Anikónak* a racemizációs vizsgálatokhoz nyújtott segítségüket és baráti támogatásukat, akikkel közösen indultunk el ezen az úton.

Szeretném megköszönni *Dr. Bényei Attilának*, *Dr. Kovács Évának* és *Dr. Udvardy Antalnak* a röntgenkrisztallográfiai mérésekben és a röntgendiffrakciós adatok kiértékelésében nyújtott nagylelkű segítségét.

Köszönöm *Dr. Purgel Mihály* egyetemi adjunktusnak a kvantumkémiai számításokban nyújtott segítségét. Továbbá köszönet illeti *Dr. Kiss Attila* egyetemi adjunktust az elemanalízis mérések, *Dr. Nagy Tibor* egyetemi adjunktust pedig az ESI-MS mérések során nyújtott szakmai segítségéért.

Köszönöm a laboratóriumban nyújtott szakmai segítségét és baráti támogatását *Barczáné Bertók Ágnesnek*, *Bolyog-Nagy Evelinnek*, *Bunda Szilviának*, *Dr. Czégéni Csillának*, *Csépke Klárának*, *Gombos Rékának*, *Homolya Leventének*, *Dr. Horváthné Dr. Csajbók Évának*, *Dr. Józsa Évának*, *Kovács Henriettának*, *Dr. Ősz Katalinnak*, *Sourav De-nek* és *Dr. Voronova Krisztinának*.

Külön köszönöm *Dr. Kathó Ágnes* segítségét és hasznos szakmai megjegyzéseit.

Nem utolsó sorban szeretnék köszönetet mondani *családomnak* és *barátaimnak* - kiemelve *szüleimet*, *testvéreimet* és *kedvesemet*-, hogy mellettem álltak, erőn felül támogattak és folyamatos szeretetükkel bátorítottak az elmúlt évek során.

Köszönetet szeretnék mondani az anyagi támogatásáért a *Richter Gedeon Nyrt. Centenárium Alapítványnak*. Köszönet illeti továbbá az *OTKA-NKFIH K101372*; a *GINOP-2.3.2-15-2016-00008* és a *TAMOP-4.2.2.C-11/1/KONV-2012-0010* azonosítószámú pályázatokat kutatásaink anyagi támogatásáért.

Doktori disszertációmat *Luczai Brigitta* emlékének ajánlom.

TARTALOMJEGYZÉK

Az értekezésben előforduló rövidítések magyarázata	1
1. BEVEZETÉS, CÉLKITŰZÉSEK	3
2. IRODALMI ELŐZMÉNYEK	6
2.1. <i>N</i> -heterociklusos karbén (NHC) ligandumok általános jellemzése	6
2.2. Átmenetifémek- <i>N</i> -heterociklusos karbén komplexei	11
2.2.1. Ru(II)- <i>N</i> -heterociklusos karbén komplexek alkalmazása katalitikus folyamatokban	13
2.3. Reduktív hidrodehalogénezés	15
2.3.1. Átmenetifém komplex katalizátorok alkalmazása hidrodehalogénezési reakciókban.....	18
2.4. Racemizáció.....	20
2.4.1. Átmenetifém katalizátorok alkalmazása racemizációs reakciókban	22
3. KÍSÉRLETI ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK	27
3.1. Felhasznált anyagok, vegyszerek	27
3.2. Előállított Ru(II)-vegyületek	28
3.2.1. $[\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})\}_2]$ (1) előállítása.....	28
3.2.2. $[\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}_2]$ (2) előállítása.....	28
3.2.3. $[\text{Ag}(\text{NHC})_2][\text{AgCl}_2]$ előállítása.....	29
3.2.4. $[\text{RuCl}_2(\text{bmim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})]$ (3) előállítása.....	29
3.2.5. $[\text{RuCl}_2(\text{emim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})]$ (4) előállítása.....	30
3.2.6. $[\text{RuCl}_2(\text{bmim})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ (5) előállítása.....	31
3.2.7. $[\text{RuCl}_2(\text{emim})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ (6) előállítása	32
3.2.8. $[\text{RuCl}(\text{emim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ (7) előállítása	32
3.2.9. $[\text{RuCl}(\text{emim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})(\text{pta})]\text{Cl}$ (8) előállítása	34
3.2.10. $[\text{RuCl}(\text{bmim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})(\text{pta})]\text{Cl}$ (9) előállítása.....	36
3.3. Kísérleti módszerek, technikák	38
3.3.1. Ru(II) - komplexek szerkezetazonosítása	38
3.3.2. Kvantumkémiiai számítások	39
3.3.3. Hidrodehalogénezési reakciók kivitelezése	40
3.3.4. Optikailag tiszta alkoholok racemizációs reakciójának kivitelezése	41
4. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSŰK	43
4.1. Új Ru(II)- <i>N</i> -heterociklusos karbén komplexek előállítása és szerkezetigazolása	43
4.1.1. A $[\text{RuCl}(\text{NHC})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})(\text{PR}_3)]$ komplexek előállítása és jellemzése	49

4.1.1.1. A $[\text{RuCl}(\text{emim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})(\text{PPh}_3)]^+$ oldatában jelenlévő lehetséges izomereinek vizsgálata DFT számításokkal.....	55
4.1.2. Új Ru(II)-NHC komplexek szerkezetének vizsgálata röntgenkristallográfiával	58
4.1.2.1. $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-arén})(\text{NHC})]$ komplexek röntgenszerkezete	58
4.1.2.2. $[\text{RuCl}(\text{emim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})(\text{PR}_3)]^+$ komplexek röntgenszerkezete.....	61
4.2. Vízoldható Ru(II)-NHC komplex katalizátorok alkalmazása hidrodehalogénezési reakciókban	65
4.2.1. A hidrodehalogénezést kísérő formiát dehidrogéneződés katalízisének vizsgálata	74
4.2.2. A $[\text{RuCl}(\text{bmim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})(\text{pta})]^+$ és HCOO^- -ion reakciója vízben	77
4.2.3. A $[\text{RuCl}(\text{bmim})(\text{pta})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})]^+$ által katalizált szimultán hidrodehalogénezés és formiát dehidrogénezés mechanizmusának javaslata	79
4.3. Ru(II)- <i>N</i> -heterociklusos karbén komplex katalizátorok alkalmazása racemizációs reakciókban	81
4.3.1. Az (<i>S</i>)-1-feniletanol racemizáció mechanizmusának vizsgálata kvantumkémiiai számításokkal	87
5. ÖSSZEFOGLALÁS	90
6. SUMMARY	93
7. IRODALOMJEGYZÉK	97
8. FÜGGELÉK	107
8.1. Röntgenszerkezeti adatok.....	107
8.2. Tudományos publikációk	112

Az értekezésben előforduló rövidítések magyarázata

α -terpinén	1-izopropil-4-metil-1,3-ciklohexadién
ATR	csillapított teljes reflexió
bimy	benzimidazol-2-ilidén
bmim.HCl	1-butil-3-metilimidazólium klorid
CD ₂ Cl ₂	deuterált diklórmétán
CD ₃ Cl	deuterokloroform
cod	1,5-ciklooktadién
Cp	η^5 -ciklopentadienil
DBU	1,8-diazabicyklo[5.4.0]undec-7-én
DDT	diklór-difenil-triklóretán
D ₂ O	nehézvíz; deutérium oxid
DFT	sűrűség funkcionál elmélet (<i>Density Functional Theory</i>)
DKR	dinamikus kinetikus rezolválás
DMF	dimetil-formamid
DMSO	dimetil-szulfoxid
dppm	1,2-bisz(difenilfoszfino)metán
DSS	4,4-dimetil-4-szilapentán-1-szulfonsav
E_a	aktiválási energia
ee%	enantiomerfelesleg érték (<i>enantiomeric excess</i>)
emim.HCl	1-etil-3-metilimidazólium klorid
ESI-MS	elektron spray ionizációs tömegspektrometria
FID	lángionizációs detektor
FT-IR	Fourier transzformációs infravörös spektroszkópia
I	intermedier
ICy	1,3-bisz-ciklohexil-2-imidazolilidén
IEF-PCM	Integrált Egyenlet Formalizmus- Polarizálható Folytonos modell (<i>Integral Equation Formalism -Polarizable Continuum Model</i>)
IMes.HCl	1,3-bisz(2,4,6-trimetilfenil)imidazólium klorid
KHMDS	kálium-hexametil-diszilazid
L	általános ligandum
M	általános fématom
mtppms	monoszulfonált trifenilfoszfin
mtpps	trisulfonált trifenilfoszfin
m/z	tömeg/töltés
NHC	N-heterociklusos karbén
NMR	mágneses magrezonancia spektroszkópia (<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>)
ORTEP	molekulamegjelenítési és modellezési program (<i>Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot</i>)

<i>P</i>	nyomás
<i>p</i> -cimol	<i>p</i> -izopropiltoluol; 1-metil-4-izopropilbenzol
Ph	fenilcsoport
pK_a	savi disszociációs állandó
PPh_3	trifenilfoszfin
ppm	kémiai eltolódás mértéke (<i>parts per million</i>)
PR_3	tercier foszfin ligandum
pta	1,3,5-triaza-7-foszfadamantán; 1,3,5-triaza-7-foszfatriciklo[3.3.1.1] ^{3,7} dekán
pta-Me	metil-pta
pta-Bn	benzil-pta
R	általános alkil csoport
SIMes.HCl	1,3-bisz(2,4,6-trimetilfenil)imidazolinium klorid
t	reakcióidő
T	hőmérséklet
TEA	triethylamin
TMS	tetrametilszilán
TOF	óránkénti katalitikus ciklusszám (<i>turnover frequency</i>), (átalakult szubsztrátum) / (katalizátor × reakcióidő); mol/(mol × óra)
TON	katalitikus ciklusszám (<i>turnover number</i>), arányszám (átalakult szubsztrátum)/(katalizátor)
TS	átmeneti állapot (<i>Transition State</i>)

1. BEVEZETÉS, CÉLKITŰZÉSEK

A katalizátorok kimagasló előnyeit szinte minden szerves szintetikus folyamatban kihasználják és felhasználják, segítségükkel számos szintetikus folyamat meggyorsítható. Katalizátor jelenlétében egy kémiai folyamat alacsonyabb energiájú reakcióúton valósul meg, ezáltal növelvén a reakciósebességet. A katalizátorok hasznos sajátsága, hogy elegendő kis mennyiségben jelen lenniük a reakcióelegyen ahhoz, hogy nagy mennyiségű szubsztrátumot képesek legyenek átalakítani. Egy katalizátor további hasznos sajátsága lehet még a vízben való oldhatósága, amelyet leginkább a hidrofíl természete határoz meg. Ha a katalizátor vízdoldható ligandumot tartalmaz, akkor maga is vízdoldhatóvá válik. Ismertek olyan semleges ligandumok, amelyek képesek erős hidrogén kötések létrehozására a körülötte lévő víz molekulákkal.

Az emberi tevékenység és ipari folyamatok által jelentősen nagy mennyiségben vannak jelen halogéntartalmú vegyületek a környezetünkben. Ezen káros vegyületek mennyiségének csökkentése és ártalmatlanítása egyre fontosabbá válik az emberiség számára. Napjainkban a zöld kémia alapelveit figyelembe véve a szerves szintézisek során minél gyakrabban megpróbálnak vizet alkalmazni az egészségre káros oldószerek helyett. Kutatócsoportunk érdeklődése a vízdoldható ligandumok és katalizátorok előállítására évtizedes múltra tekint vissza.

Doktori témám egyik céljául tűztem ki új, Ru(II)-N-heterociklusos karbén komplexek előállítását, jellemzését és alkalmazását hidrodehalogénezési reakcióban. Olyan hatékony katalizátorok előállítását terveztem, amelyek vizes közegben alkalmasak halogénatomot tartalmazó szerves anyagok katalitikus redukciós módszerrel való lebontására. Céljaim között szerepelt a hidrodehalogénezés katalitikus ciklusának feltérképezése, az egyes lépések során kialakuló intermedierek kimutatása is.

A modern kémia egyik mérföldkövét jelentette, amikor felfedezték a karbének kiváló komplexképző és katalitikus sajátságait. Sokoldalú felhasználásuknak köszönhetően mára a karbén vegyületek alkalmazása a fémorganikus kémia szinte minden területén előfordul. *N*-heterociklusos karbén vegyületeket alkalmaznak *C-C* kapcsolási reakciókban, olefin metatézises reakciókban, cikloaddíciókban, hidrogénezési, transzfer hidrogénezési, redox izomerizációs, hidroszililezési reakciókban és még sorolhatnánk.

Manapság rendkívül nagy a kereslet enantiomertiszta vegyületek előállítására, hiszen a legtöbb gyógyszerhatóanyagként használt szintetikus vegyület tartalmaz legalább egy kiralitáscentrumot. A természetből izolált vegyületek legtöbbször racém formában fordul elő, ezért fontos az enantiomerek egymásba alakítása. A dinamikus kinetikus rezolválási (DKR) folyamat egyik részlépése a katalitikus racemizáció, mely folyamat lehetőséget nyújt enantiomertiszta vegyületek előállítására. Az enantiomerek egymásba alakítása napjaink egyik nagy elvárása, hiszen egyre fontosabbá válik, mind az iparban, mind a gyógyszergyártásban, hogy optikailag tiszta vegyületeket állítsanak elő. Ugyanis a két enantiomernek az elő szervezetre gyakorolt hatása eltérő lehet. Hatékony katalizátorok segítségével számos, a gyógyászatban alkalmazott gyógyszerhatóanyag enantiomertiszta formában előállítható. Az alkoholok és aminok racemizációjának tipikus részlépései a legtöbbször átmenetifém-komplexek által végbemenő, megfordítható hidrogén átviteli reakciók.

Abban a reményben, hogy még kiemelkedőbb katalitikus aktivitással bíró katalizátorokat fejlesszünk ki, előállítottunk olyan vegyes ligandumú Ru(II)-*N*-heterociklusos karbén-foszfín típusú komplexeket, amelyek nemcsak karbén ligandumot, hanem foszfín típusú ligandumot is tartalmaznak. Terveim között szerepelt az előállított Ru(II)-komplexek szerkezetének meghatározása -több spektroszkópiás módszer mellett- röntgendiffrakciós mérésekkel is, és szerkezeti adataik összehasonlítása az irodalomban található egyéb karbénkomplexek jellemzőivel. Ezek mellett az oldatban lévő lehetséges szerkezeti izomerek jelenlétének bizonyítására kvantummechanikai számításokat is terveztünk.

Céljaim között szerepelt az előállított Ru(II)-NHC, illetve Ru(II)-NHC-foszfin típusú komplexek katalitikus aktivitásának vizsgálata optikailag tiszta szekunder alkoholok racemizációjában. A katalitikus folyamat optimális reakciókörülményeit (hőmérséklet, reakcióidő, oldószer összetétele) határoztuk meg. Az oldószer összetételének változtatásával jelentősen csökkentettem a folyamatban a nem kívánt melléktermék képződését, ezzel a kereskedelemben sokszor drágán megvásárolható szekunder alkohol mennyiségének elvesztését. Továbbá kvantumkéimiai számításokat végeztünk a lejátszódó katalitikus racemizáció részlépéseinek és a kialakuló intermedierek szerkezeteinek vizsgálatára.

A doktori értekezésemben tárgyalt kutatómunka közvetlenül gyógyszeripari érdeklődésre is számot tarthat, hiszen az általam előállított új, Ru(II)-N-heterociklusos karbén komplexek alkalmazhatók lehetnek fontos vegyipari szintézisekben és ezáltal gyógyszerhatóanyagok előállításában. Ezen belül az általunk kifejlesztett Ru(II)-NHC katalizátoroknak érdemi szerepük lehet enantiotiszta vegyületek előállításában, ezzel hozzájárulhatnak új gyógyszerhatóanyagok tervezéséhez és kifejlesztéséhez.

2. IRODALMI ELŐZMÉNYEK

2.1. N-heterociklusos karbén (NHC) ligandumok általános jellemzése

A karbének semleges kétértékű, elektronhiányos szénatommal rendelkező vegyületek, amelyek külső vegyértékhéján hat elektron található összesen. A legelső karbén részecske kialakulásának felvetése 1855-ben Hermann nevéhez fűződik [1]. A kloroform lúgos hidrolízisének vizsgálata során feltételezte, hogy a reakció egy kétvegyértékű szénatommal rendelkező intermedier képződésén keresztül megy végbe, amit diklórkarbénnek nevezett. A karbének általános szerkezete az 1. ábrán látható.



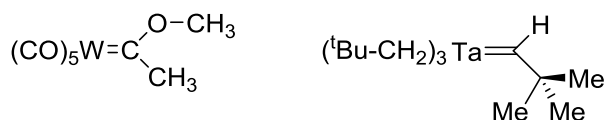
1. ábra A karbén részecske sematikus ábrázolása

Abban az időben még sok tudós nem akarta elismerni a karbének létezését. 1951-ben Lennard- Jones és Pople a kvantummechanikát használta arra a célra, hogy a karbének geometriai szerkezetét és tulajdonságait vizsgálja [2].

Bebizonyosodott, hogy a vegyértékhéjon található hat elektron közül négy kötésben vesz részt, azonban a fennmaradó nemkötő elektronok spinállapotától függően megkülönböztethetünk szingulett- illetve triplett állapotú karbéneket. Ha az elektronok azonos spinállapotban vannak, akkor triplett karbénokről, ha ellentétes spinállapotúak akkor szingulett karbénokről beszélhetünk.

Egy másik fontos jellemzője a karbéneknek a karbén szénatom körül kialakuló geometria. Általánosan elmondható, hogy a szingulett karbének sp^2 hibridállapotúak, ezáltal hajlított geometriájuk van, míg a triplett karbének lineáris szerkezettel rendelkező sp hibridállapotúak.

A karbének betörését a fémorganikus kémia világába Fischer kutatásai [3] nagyban elősegítették, aki egy átmenetifém karbénkomplex előállításával a karbén ligandumok új tárházát nyitotta meg. Ezen komplex jellegzetessége, hogy a komplexben lévő karbén-szén elektrofil tulajdonságú. Nem sokkal később Schrock állított elő olyan fémkomplexet [4], amelyben a szénatom már nukleofil sajátosságú. Eszerint a fém-szén kötés jellege alapján a karbének két fő csoportját, Fischer- és Schrock-féle karbéneket különböztethetünk meg.



2. ábra A Fischer és Schrock által előállított karbénkomplexek

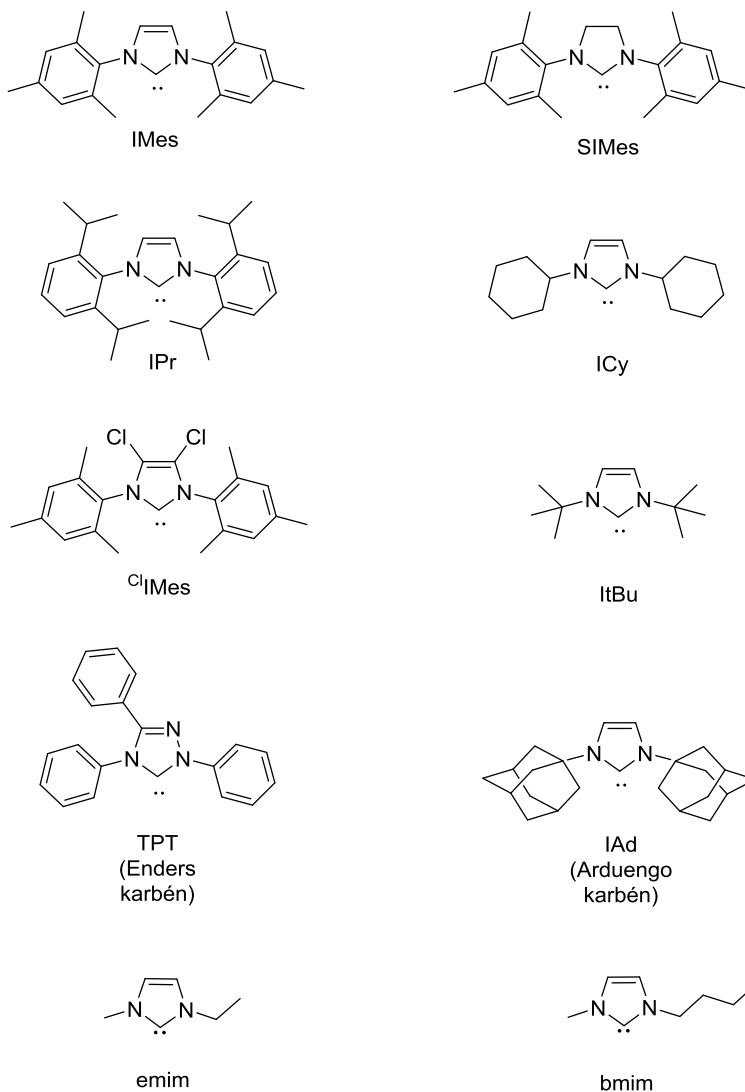
A karbének általában alacsony stabilitással rendelkeznek, ebből kifolyólag rövid élettartamúak. Emiatt hosszú ideig csak intermedierekként tartották őket számon a szerves kémiában, azonban mára a fizikai kémiától a szerves kémiáig kiterjedő kutatások közkedvelt szereplőjévé váltak.

A karbének kutatásával foglalkozó kémikusoknak elsődleges célja tehát az volt, hogy meg tudják növelni a karbének stabilitását és szilárd formában is izolálni tudják őket. Az erre irányuló kutatásokban elsőként ért el kimagasló eredményt Arduengo [5], aki nagy térkitöltésű adamantil csoport bevitelével tudta stabilizálni az imidazol-2-ildén típusú karbént. Azzal a felfedezéssel, hogy néhány karbén szilárd formában is izolálható és könnyen kezelhető klasszikus inert atmoszférikus technikák alkalmazásával a karbénkémia fejlődése fordulópontjához érkezett.

Herrmann [6], Enders [7,8], Dixneuf és Cetinkaya [9] kutatásai nyomán hirtelen egyértelművé vált, hogy a karbének a ciklopentadienil és foszfin ligandumok mellett potenciális ligandumokként használhatók a homogén katalízisben.

A karbén és a foszfin (PR_3) típusú ligandumok legszembevetőbb közös tulajdonsága, hogy a fémkomplexekben mindkét ligandumtípus elektronpár donálására képes monodentát ligandumként van jelen [10]. A karbének magányos elektronpárja hasonlóan viselkedik koordinációs kémiai vonatkozásban, mint a foszfin ligandumokban a foszforatom nemkötő elektronpárja. Különböző, $\text{Ni}(0)$ -komplexeket vizsgáltak IR-spektroszkópiás módszerrel, amelyek CO ligandum mellett foszfin vagy karbén ligandumokat tartalmaztak és meghatározták a C-O kötés nyújtási frekvenciaértékeit [11]. Ezek az értékek jellemzőek a ligandumok π -vizsontkoordinációs képességére (minél erősebb σ -donor annál alacsonyabb nyújtási frekvenciaértéket indukál), amiből következtetni lehet, hogy egy ligandum milyen erős kötést tud kialakítani egy fématommal. Az eredmények azt mutatták, hogy az NHC ligandumok elektrondonáló képessége nagyobb, mint a foszfin típusú ligandumoké, ezáltal a karbének erősebb kötés kialakítására képesek a fémmel. Végül, ellentétben a foszfinokkal, NHC ligandumok kötés kialakítására képesek alkálifémekkel, lantanidákkal és magas oxidációs állapotú fémekkel is, amelyekben a π -vizsontkoordináció nem lehetséges [12].

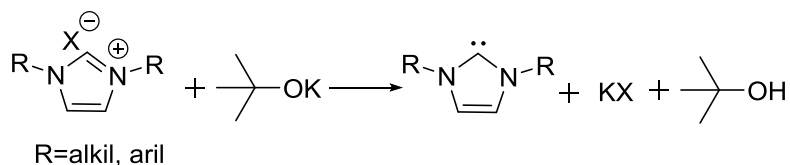
Manapság a katalízisben leginkább alkalmazott karbén ligandumcsoportot az öttagú gyűrűt és két nitrogén heteroatomot tartalmazó imidazol-2-ildének alkotják, amelyek az úgynevezett *N*-heterociklusos karbének (NHC-karbének) családjának részét képezik (3. ábra). A doktori munkámban használt emim és bmim ligandumok is ebbe a csoportba tartoznak.



3. ábra A katalízisben leggyakrabban használt NHC ligandumok szerkezetei

Az NHC ligandumoknál tapasztalt sikereket gyakran az erős σ -elektron donáló tulajdonságuknak tulajdonítják [12–14], amely lehetővé teszi nagyon erős fém-NHC kötés kialakulását, valamint a katalizátor bomlásának esélyét is csökkenti. Széles körben elfogadott, hogy miközben az NHC ligandumok nagyon erős σ -kötést alakítanak ki a fématommal, a π - viszontkoordináció elhanyagolhatóan tekinthető.

NHC ligandumok és komplexek előállítására számos módszer ismert, az értekezés terjedelmének korlátai miatt, azonban csak a doktori munkámhoz leginkább kapcsolódóakra térek ki. Imidazólium-2-ilidén típusú karbén ligandum előállításának az egyik legegyszerűbb módja, ha imidazólium sókból kiindulva a két nitrogén között elhelyezkedő CH-csoportot deprotonáljuk. A reakciót kivitelezhetjük ammóniában vagy egy aprotikus oldószerben, például valamilyen éterben (THF). A deprotonálás vízmentes körülmények között zajlik, és erős bázis jelenlétét igényli, általában 14 feletti pK_a értékkel. Általában kálium- vagy nátrium-hidridet használnak katalitikus mennyiségű *t*BuOK-mal együtt, de önmagában a *t*-butoxid, lítium alumínium hidrid, *n*-butil-lítium, KHMDS és DBU szintén hatékony alternatíva lehet [15,16].



4. ábra Imidazol-2-ilidén karbén előállítása deprotonálással [17]

NHC komplexek előállításának egyik jól bevált módszere, ha a megfelelő imidazólium sót *in situ* deprotonáljuk bázikus körülmények között egy fém prekursor molekula jelenlétében és közvetlen használjuk fel *N*-heterociklusos fémkomplex előállítására. A bázist, ami lehet például trietilamin, *tert*-butoxid vagy egy karbonát közvetlenül a reakcióelegyhez adhatjuk [18]. A deprotonálás végbemehet egy bázikus ligandumot (alkoxid, hidrid vagy acetát) hordozó fémorganikus fragmens segítségével is [19]. Az egyszerű fém-oxidok, mint például az ezüst(I)-oxid szintén használhatóak, mint bázis és fémforrás is egyszerre [20].

A reakció során képződő ezüst(I)-NHC-halogenid komplexeket egyszerű előállíthatóságuk és reaktivitásuk alkalmassá teszi transzmetallálási reakciók megvalósítására. Ha olyan fémorganikus fragmens van jelen az oldatban, ami az

ezüsthöz elektronegatívabb fémet tartalmaz, az ezüst-szén kötés felszakad és a karbén rész „átvihető” egy másik fémre, miközben a termodinamikailag kedvezményezett szilárd ezüst(I)-halogenid csapadék kiválik az oldatból. Ruténium(IV)-, ruténium(II)-, ródium(I)-, irídium(I)-, palládium(II)-, platina(II)- és arany(I)-NHC komplexek kiváló kitermeléssel szintetizálhatók ezzel az eljárással [21].

A doktori értekezésemben tárgyalt Ru(II)-karbén komplexeket az előbb bemutatott ezüst-metatézises reakcióval állítottam elő az irodalomban szereplő receptúrák alapján [22–24]. Az előállítás során az Ag-karbén komplexet nem nyertem ki szilárd formában az oldatból, hanem direkt módon használtam fel a kívánt Ru(II)-karbénkomplex előállításához.

2.2. Átmenetifémek-N-heterociklusos karbén komplexei

Az átmenetifémek N-heterociklusos karbén (NHC) ligandumokkal alkotott komplexei kiemelkedő szerepet töltenek be a homogén katalízisben. Az egyik első N-heterociklusos karbént tartalmazó higanykomplexet Öfele [25] állította elő 1968-ban, és ugyanebben az évben Wanzlik és Schönherr [26] is beszámolt hasonló témában írt kutatásaikról. Ezt követően az N-heterociklusos karbén komplexek alkalmazása szinte a kémia és a biokémia egész területén elterjedt [12,17,27,28].

Az N-heterociklusos karbén ligandumok (például imidazol-2-ildének), ahogy már esett róla szó, erős kötéseket alakítanak ki az átmenetifém atomokkal és az így módon képződő komplexek [12,17,27,28] alkalmasak erőteljesebb reakciókörülmények alkalmazása mellett is (magas hőmérséklet, erős bázikus anyagok jelenléte a reakcióban, stb.) katalizátorként való alkalmazásokra.

Herrmann [6,29–32], Kühn [30–32], Nolan [12,17,33–37], Glorius [38,39] és Peris [40,41] – mások mellett – kulcsszerepet játszott a homogén katalízis ezen területének fejlesztésében. Hidrogénezés [24,31,37,39], transzfer hidrogénezés [30,42], redox izomerizáció [43], hidrodehalogénezés [44], hidroformilezés [6,29,45],

és különféle C-C kapcsolási reakciók [46,47] kiemelt célpontjai ilyenfajta vizsgálatoknak és enyhe körülmények között is jó kitermelés mellett végezhetőek.

1-metil-3-(butil-4-szulfonát)imidazol-2-ilidén ligandumot tartalmazó vízdoldható Rh(I)- komplexeket már 1995-ben [6] alkalmaztak katalizátorként különféle olefinek hidroformilezésében vizes-kétfázisú rendszerekben, és a vizes oldatok katalitikus reakcióit intenzíven tanulmányozták a későbbi években is [24,47–55]. Az elmúlt évtizedekben a kémiai kutatásokban előtérbe kerültek az átmenetifémek vízben oldható komplexei, ugyanis számos előnye van annak, ha egy reakciót vizes-szerves kétfázisú reakcióként kivitelezünk. Általánosan elmondható, hogy a legtöbb szubsztrátumként vizsgált vegyület nem oldódik vízben, így míg a szubsztrátum a szerves fázisban marad a reakció ideje alatt, addig a vízdoldható katalizátor a vizes fázisban. Ennek legnagyobb előnye, hogy a reakció végén a katalizátor visszanyerhető a reakcióelegyből, valamint nem szennyezi a terméket.

Átmenetifémek NHC komplexeinek alkalmazása a vizes fázisú katalízisben hatalmas mértékben bővült az elmúlt években, ezt bizonyítja az ebben az időszakban megjelent, három, a téma területét széleskörűen átfogó összefoglaló is [50–52]. A víz mint oldószer számos vonzó tulajdonsággal rendelkezik a szerves és fémorganikus kémia számára [56,57]. Oldószerként való használatának természetesen a legnagyobb előnye a környezetünkre káros szerves oldószerek visszaszorítása (zöld kémia) [56]. Kutatócsoportunk érdeklődése a vizes-szerves kétfázisú reakciók iránt már évtizedek óta jelentős [58–61].

A vízdoldható NHC-komplex katalizátorok terén kutatócsoportunk figyelme elsősorban az Au(I) -alapú komplexek szintézisére összpontosult *N*-szulfoalkil- vagy *N*-szulfoaril-1,3-szubsztituált-imidazol-2-ilidén ligandumokkal; ezek a komplexek kitűnő katalizátoroknak bizonyultak alkinek hidratálásában vizes oldatokban [49,53].

Vízdoldható tercier foszfin ligandumokkal (*mtp*ppms; *mtp*pts vagy *pta*) vegyes ligandumú NHC-komplexekeket állítottak elő, például az [Ir(cod)(emim)(*mtp*ppms)] katalizátort [54]. Ezek a komplexek kiemelkedő aktivitást mutattak alkének hidrogénezési reakciójában [54] és allil alkoholok redox izomerizációjában is [43,54]. Az [Ir(cod)(emim)(*mtp*ppms)] komplex az ismert legmagasabb katalitikus aktivitással

rendelkezik a bikarbonát hidrogénezési ill. formiát dehidrogénezési reakcióban; ez a reverzibilis reakció alkalmazható hidrogén akkumulátor megvalósítására [55].

Aril-bromidok és -jodidok terminális acetilénekkel végbemenő Sonogashira kapcsolási reakciójára használtak Ghosh és munkatársai [46] *N/O*- funkcionizált Pd(II)-NHC komplexeket réz- és aminmentes körülmények között.

NHC ligandumok sikeresen alkalmazhatóak hidroszililezési reakciókban is. Bernés és munkatársai propargil alkohol származékok hidroszililezési reakciójában teszteltek fluorozott *N*-heterociklusos ligandumot tartalmazó ródium(I) komplexeket [62].

Herrmann és munkatársai [bisz-(NHC)Rh(I)]PF₆ összetételű komplexeket állítottak elő és sikeresen alkalmaztak acetofenon transzfer hidrogénezésére 2-propanolban [30].

2.2.1. Ru(II)-N-heterociklusos karbén komplexek alkalmazása katalitikus folyamatokban

A 8. csoport egyértelmű „uralkodóinak” számítanak a ruténium *N*-heterociklusos ligandumokkal alkotott komplexei. Ez főként annak a következménye, hogy Ru(NHC)-komplexekkel áttörő sikereket értek el olefin metatézises reakciókban, amit óriási érdeklődés követett [63]. Viszont ennek a sikernek az a hátránya, hogy háttérbe szorította a Ru-NHC vegyületek egyéb katalitikus alkalmazásait.

A karbonilvegyületek redukcióját rendszerint transzfer hidrogénezési reakciók segítségével vizik végbe, amelyben valamilyen hidrogén donor vegyületet alkalmaznak. Manapság egyre nagyobb figyelmet kapnak a hidrogénen kívül más alternatívák, mint például az izopropanol vagy valamilyen fém-hidrid vegyület.

Ezekben a reakciókban a Ru(II)-NHC vegyületek kitűnő katalizátoroknak bizonyultak és az újonnan kifejlesztett katalizátoroknak a referenciavegyületeivé váltak. Beller és munkatársai a katalízisben leggyakrabban használt NHC ligandumok széles skáláját vizsgálták az acetofenon transzfer hidrogénezésében [64]. A különböző alkil- és aril-szubsztituált NHC ligandumok között az IPr érte el a legnagyobb katalitikus aktivitást

(lásd 3. ábra), a TOF érték a 346 h^{-1} értéket (TOF= óránkénti katalitikus ciklusszám; a szubsztrátum azon moljainak száma, amelyet 1 mol katalizátor 1 óra alatt átalakít) és a katalitikus ciklusszám (TON) pedig a 4150 értéket is elérte. A folyamat mechanizmusának vizsgálata során ruténium-dihidrid részecskék képződését mutatták ki az oldatban.

Itt rövid kitérőt teszek a TOF és TON értékek használatához kapcsolódóan. A TOF és TON értékek használatának természetesen ahogyan előnyei, úgy korlátai is vannak és ezeket a munkám során igyekeztem szem előtt tartani. A katalízisben előszeretettel használják ezeket a paramétereket, főként az egyes fémkomplexek katalitikus aktivitásának összehasonlítása céljából. A TOF érték elsősorban a katalizátor aktivitásáról, hatékonyságáról ad felvilágosítást és azok összehasonlíthatóságához nyújt támpontot. Viszont nem illik összekeverni a TOF vagy TON értékeket a valódi reakciósebességi állandókkal.

Xue és munkatársai számos új, piridinnel funkcionizált NHC ligandumot tartalmazó ruténium komplexet állítottak elő, amely komplexeket az acetofenon transzfer hidrogénezésére hatékonyan alkalmaztak [65]. Papish és munkatársai ketonok transzfer hidrogénezésére sikeresen alkalmazták izopropanolban a $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimol})_2]_2$ dimerből és királis NHC ligandumból kialakított komplexet [42].

Allil- alkoholok vizes- szerves kétfázisú redox izomerizációs reakciójában sikeresen alkalmazható volt a vízoldható NHC-ligandumot tartalmazó $[\text{RuCl}_2\text{L}(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})]$ (L = 1-butil-3-metil-imidazol-2-ilidén, *p*-cimol = *p*-izopropiltoluol) összetételű komplex, amelyet kutatócsoportunkban [43] használtak először erre a célra.

2.3. Reduktív hidrodehalogénezés

Az elmúlt évszázadban nagy mennyiségben kerültek a környezetünkbe az emberiség számára veszélyes és mérgező halogéntartalmú vegyületek. Az I. és II. világháborúban fulladást okozó és karcinogén klóralapú gázok mellett, mint például a klórpikrin (CCl_3NO_2), a foszgén (COCl_2) vagy a difoszgén (ClCOOCCl_3), lakrimátor anyagokat, például klóraceton és klóracetofenon vagy bőrkárosodást okozó szereket, például a mustárgáz elterjedten használtak. Emellett manapság az aciklusos, rövidláncú halogéneket széles körben használják oldószerekként a szerves kémiai iparágakban és a gyógyszeriparban. Az 1940-es években a klórozott rovarölőszerek gyártása elérte a maximális termelést. A rovarfertőzéssel járó betegségek elleni küzdelemben a DDT (diklór-difenil-triklóretán) felhasználása több millió életet mentett meg az elmúlt század első felében, főként a maláriát okozó szúnyog irtásával. Bár ennek toxicitása alacsony az emlősökre, de nagyon rezisztens a biodegradációra. Az élelmiszerláncban való felhalmozódása veszélyt jelent a madarakra és a halakra nézve, ezért 1972 óta az Egyesült Államok Környezetvédelmi Ügynöksége (EPA) tiltja a felhasználását. A szerves halogének polimer formában is jelen vannak az életünkben, gondoljunk csak a poli(vinil-kloridra) (PVC) vagy a poli(tetrafluor-etilénre) (PTFE). Az aeroszolak hajtógázai, a klórozott és fluorozott szénhidrogének (HCFC-k) nagymértékű használata káros hatással van a Föld ózonrétegére, ami szintén nagy terhelést jelent a környezetünk számára. Ezek a tények rávilágítanak arra, hogy társadalmunk sürgős beavatkozására van szükség ezeknek a rendkívül káros anyagoknak a környezetben lévő volumenjének a csökkentésére. Erre a problémára megoldást jelenthetnek nagy hatásfokú dehalogénezési módszerek kifejlesztése.

Az oxidációs és az elégetéssel járó módszerek gyakran káros vegyi anyagok képződéséhez vezetnek, ezért jó alternatívát jelentenek a redukciós eljárások. A szerves halogenidek kémiai redukciója magában foglalja a szén-halogén kötés halogénjének helyettesítését hidrogénnel, amit hidrogenolízisnek vagy

hidrodehalogénezési reakciónak nevezzük. A hidrodehalogénezés folyamata jó lehetőséget nyújt környezetünket károsító halogéntartalmú vegyületek lebontására.

Szerves halogenidek redukzív dehalogénezési reakciója fontos szerepet tölt be a szintetikus kémiában, különös tekintettel a halogéntartalmú szerves szennyező anyagok kémiai úton megvalósuló lebontásában [66–73].

Már számos olyan redukciós módszert kifejlesztettek, amelyek gyakorlatilag garantálják egy-egy szubsztrátum sikeres átalakítását, így a választott módszer elsősorban a szubsztrátum jellemzőitől függ. Konkrétan a szóban forgó szén-halogén kötés természetétől, a halogént viselő szénatom hibridizációs állapotától, szubsztituens hatásoktól, valamint más halogének vagy funkciós csoportok jelenlététől.

Köztudott, hogy a szerves halogénvegyületek szén-halogén kötésének felszakítása a redukzív hidrodehalogénezési reakciókban követi a $I > Br > Cl \gg F$ sorrendet. Ez a sorrend a szén-halogén kötések disszociációs energiáival van összefüggésben ($C-I$, 53 kcal mol⁻¹; $C-Br$, 67 kcal mol⁻¹; $C-Cl$, 81 kcal mol⁻¹; $C-F$, 109 kcal mol⁻¹) [69,74].

A szubsztrátum szerkezetét illetően, a szén-halogén kötés felszakítása az alifás < aromás < vinil < allil < benzil irányban növekszik. A primer, szekunder, tercier szerves halogenidek reakcióképessége nagyban függ az alkalmazott reagensektől és a sztérikus környezettől, amely befolyásolja a redukció sebességét. Általánosan elmondható, hogy a primer halogenidek abban az esetben redukálhatók a legkönnyebben, ha a folyamat S_N2 mechanizmus szerint játszódik le, illetve, ha a folyamat katalitikus hidrogénezést foglal magába. Miközben ez a trend éppen az ellentétes irányba fordul el, ha a folyamat S_N1 mechanizmus szerint játszódik le vagy szabad gyökök, mint intermedierek vesznek részt a reakcióban [69–71].

A szerves halogénvegyületek hidrodehalogénezésének legfontosabb kémiai módszerei közé tartoznak a katalitikus hidrogénezés, redukció fémekkel vagy alacsony vegyértékű fémvegyületekkel, redukció fémhidridekkel vagy fémhidrid komplexekkel és redukció néhány erős nukleofil semleges vagy anionos részecskével.

Lehetőség van a halogénatom homogén és heterogén katalízis útján való eltávolítására is. A homogén katalitikus módszerek főként palládiumra alapuló

komplexeiket [73,75–82] alkalmazzák erre a célra, de ruténium [83–88]; ródium [86,88–93]; kobalt és nikkel [94] katalizátorokra is találunk példákat az aktív katalizátorok között. Ebben a tekintetben érdekes, hogy széles körben tanulmányozzák a C-C kapcsolási reakciókat szerves halogenidekkel, mivel a reaktánsok egyikében szintén lejátszódik a C-halogén kötés katalitikus szakadása. Ez alapján nem meglepő, hogy a palládium komplexek szerepelnek leggyakrabban C-C kapcsolási reakciók katalizátoraként is.

Az irodalom szerint a halogénezett vegyületek halogénjének eltávolítását a legtöbb esetben heterogén módon oldják meg. A fématomot tekintve pedig általában valamilyen palládium, ruténium, nikkel komplexet alkalmazzák erre a célra [95–97]. Heterogén katalízist alkalmazva módosított szilikagélen rögzített ruténium komplexek aktivitásának vizsgálatát írták le Sharf és munkatársai a *p*-brómtoluol hidrodehalogénezésében NaBH₄ és izopropanol alkalmazásával [98]. Liang és munkatársai aromás halogenidek szén-halogén kötésének hidrogenolízisére Pd/C katalizátort használtak vizes közegben szobahőmérsékleten [99]. Klórfenol származékok hidrodeklórozására Pd/MSCN (MSCN: mezoporózus szilika-szén nanokompozit) katalizátort alkalmaztak Lu és munkatársai [73].

A hidrogénen kívül alkalmazhatóak a hidrodehalogénezési reakciókban más hidrogénforrások is, így használnak erre a célra például szilánokat [69,83,100] és formiátokat [79,94]. Például, Na-formiát 2-propanolban oldva az egyik leghatásosabb hidrogéndonornak bizonyult hexaklórciklohexán és hexaklórbenzol vegyületek Rh(I)-komplexek által katalizált dehalogénezési reakcióiban [91].

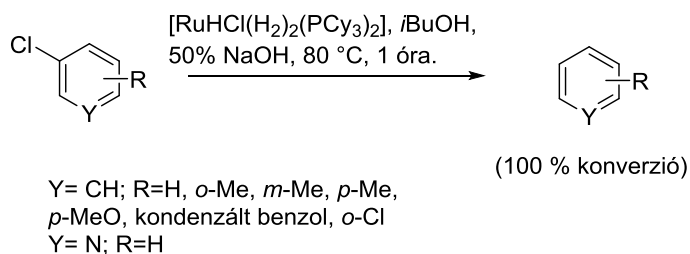
Hagyományosan, a terciér foszfin komplexek fontos szerepet játszanak a hidrodehalogénezésekben [67,84,85,92]. Kimutatták, hogy a hidrodehalogénezés katalitikusan aktív közttermékei hidrido-fémkomplexek (fém-hidridek). Akár molekuláris hidrogénnel, akár más hidrogén-donorral történő kölcsönhatásban, majd az azt követő hidrid-átadásban, a fémkomplex oxidációs száma ciklikusan változik (oxidatív addíció - redukzív elimináció). A terciér foszfinok fontos sajátossága, hogy viszonylag alacsony energiájú d-pályáik vannak, melyek alkalmasak a fémionról

történő elektronátadás fogadására (viszontkoordináció), ami egyértelműen segíti a fém-hidrid komplexek képződését, így a hidredehalogénezést is.

Mindamellett, *N*-heterociklusos karbén komplexeket is alkalmaznak hidredehalogénezési reakciókban [76–78,82], valamint ígéretes katalizátoroknak találták őket az általában nehezen megvalósítható defluórozási reakciókban is [44,72].

2.3.1. Átmenetifém komplex katalizátorok alkalmazása hidredehalogénezési reakciókban

Grubbs és munkatársai bizonyították, hogy a $[\text{RuH}_2(\text{H}_2)_2(\text{PCy}_3)_2]$ és $[\text{RuHCl}(\text{H}_2)_2(\text{PCy}_3)_2]$ komplexek kitűnő katalizátorok aril-kloridok deklórozási reakciójában (5. ábra) [101].



5. ábra Dehalogénezési reakció Grubbs és munkatársai szerint

A reakciók szekunder alkoholokban mentek végbe, hidrogéngáz távollétében és 1 óra reakcióidő alatt 100%-ban lejártszódtak. A katalizátorok nagyon jó funkciócs csoport toleranciát mutattak és poliklórozott arénvegyületek deklórozási reakciójában is hatásosnak bizonyultak. A katalizátorokat *in situ* is előállították $[\text{RuCl}_2(\text{cod})]_n$ prekursor, PCy_3 és molekuláris hidrogén segítségével és hasonló katalitikus aktivitást mutattak, mint a szilárd formában is izolált katalizátorok.

Markó és munkatársai szintén vizsgálták különböző alifás és aromás vegyületek dehalogénezését $[\text{RhCl}(1,5\text{-hexadién})]_2/\text{PPh}_3/\text{Et}_2\text{NH}$ katalizátorral

atmoszférikus hidrogénnyomáson [92]. Aromás jód és bróm vegyületek hidrodehalogénezését vizsgálták Lee és társai [102] $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ katalizátort és Cs_2CO_3 bázist, valamint hidrid forrásként paraformaldehidet alkalmazva. 2010-ben megjelent cikkében Chelucci [80] számol be olyan lehetőségről, hogy szobahőmérsékleten piridin és kinolin klórozott és brómozott származékait dehalogénezték [1,1'-bisz(difenilfoszfino)ferrocén] dikloropalládium(II) katalizátor és NaBH_4 -TMEDA (N,N,N',N' -tetrametiletiléndiamin) hozzáadása mellett.

Nolan és munkatársai olyan *N*-heterociklusos karbén ligandumot tartalmazó [$(\text{IPr})\text{PdCl}(\eta^2\text{-N,C-C}_{12}\text{H}_7\text{NMe}_2)$] ($\text{IPr} = (N,N'$ -bisz(2,6-diizopropilfenil)-imidazol)-2-ilidén) összetételű komplexről számolnak be, amely amellet, hogy jó aktivitást mutatott Suzuki-Miyaura keresztkapcsolási reakciókban, illetve α -ketonok arilezési reakciójában, aril-kloridok dehalogénezési reakciójában is aktívnak bizonyult [81].

Aril- kloridok és bromidok dehalogénezési reakcióját vizsgálták [$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$] ($\text{dba} = \text{dibenzilidén-aceton}$) és különböző foszfit ligandumok alkalmazása mellett Lee és munkatársai [103]. Megállapították, hogy aril-kloridok esetében erősebb bázisra van szükség a folyamat lejárásához, mint a brómszármazékok esetében.

Vizes közegben végbemenő hidrodehalogénezési reakciókat ritkán publikálnak az irodalomban, az egyik példa vízben oldódó klór- és brómpropánsavak igen lassú ($\text{TOF} < 6,3 \text{ h}^{-1}$) dehalogénezése különféle Cp^*Ir komplexekkel vizes Na- és NH_4 -formiátos oldatokban [104].

Egy másik tanulmányban, Bényei és munkatársai [85] egy nagyon hatékony rendszert mutattak be alkil, benzil és aril halogenidek hidrodehalogénezésére vízzoldható Ru(II)-foszfin komplexekkel vizes Na-formiát redukálószer alkalmazásával. A kezdeti TOF értéke a CHCl_3 dehalogénezése során elérte az 1000 h^{-1} értéket. Azonban vizes közegű hidrodehalogénezést vízzoldható átmenetifém-NHC komplexekkel ezidáig nem sikerült elérni.

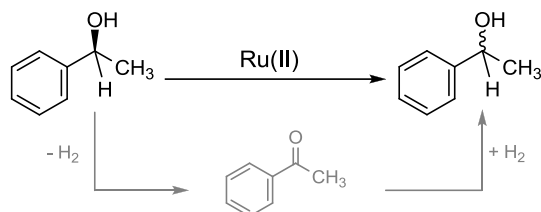
2.4. Racemizáció

Az aszimmetrikus, királis vegyületek esetében fellépő izomériát konfigurációs izomériának vagy más néven optikai izomériának nevezzük, ami a sztereoiszoméria egyik fajtája. Konfigurációs izomereknek nevezzük azokat a sztereoiszomereket, amelyek csak kötés-hasadás révén alakulhatnak át egymásba. Királisak azok a sztereoiszomerek, amelyek saját tükörképükkel nem hozhatók fedésbe. A királis szó a kéz görög nevének kifejezéséből származik. Louis Pasteur volt az első, aki a borkősavval végzett kutatásai alapján megalapozta a sztereoiszomériát. Munkája során felismerte, hogy a borkősav két optikai izomerrel rendelkezik, amelyek kémiai és fizikai tulajdonságaikban megegyeznek, viszont térbeli szerkezetük különböző. A két izomer tükörképi viszonyban van egymással és fedésbe nem hozhatók. Erre az egyik legszemléletesebb példa az ember jobb és bal keze. A két izomert nevezzük enantiomereknek és minden esetben csak két vegyület alkothat egymással enantiomer párt.

Az enantiomerek egyetlen eltérő tulajdonsága az optikai aktivitásukban van, vagyis ugyanolyan mértékben, de ellentétes irányban képesek elforgatni a síkban polarizált fény polarizációs síkját. A két enantiomer elválasztása egymástól csak királis környezet jelenlétében valósítható meg, ennek hiányában racém keverékként kristályosodnak. A királis anyag két enantiomerjének elválasztását egymástól rezolválásnak nevezzük.

A racemizáció folyamata definíció szerint egy racém elegy képződése nem racém kiindulási anyagból, ami egyensúlyi elegyhez vezető makroszkopikus és statisztikus folyamat. A racém elegy a két enantiomert 1:1 arányban tartalmazó elegy vagy oldat, melynek jelölésére használhatjuk az *RS*, ($\pm$) vagy *rac* jelöléseket [105]. A racemizációs folyamat során egy optikailag tiszta enantiomerből kiindulva a reakció végeztével az *R*- és az *S*- enantiomerpár keverékét kapjuk (6. ábra).

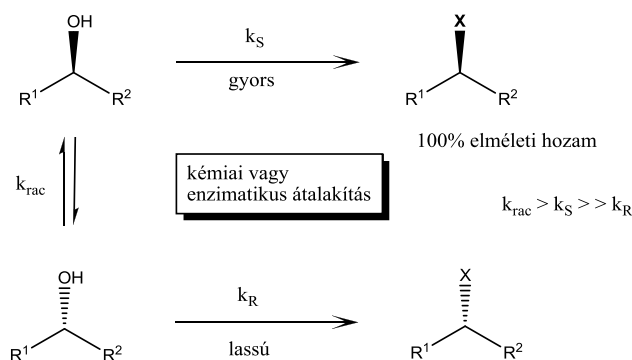
Ha egy oldatban csak az egyik enantiomer van jelen (pl. az *(S)*-1-feniletanol) és az *(R)*-enantiomer párja nem mutatható ki mellette, akkor optikailag tiszta vegyületről beszélünk.



6. ábra Az *(S)*-1-feniletanol racemizációja

Az enantiomerek egymásba alakítása a gyógyszerkémia egyik nagy kihívásává vált az utóbbi évtizedekben. Ismertek olyan királis gyógyszerhatóanyagok, amelyek enantiomer párjainak eltérő biológiai hatásuk van és lényegi különbség lehet a két enantiomer élő szervezetre gyakorolt hatásában (Contergan botrány).

A racemizáció részfolyamata a dinamikus kinetikus rezolválásnak (DKR), ami egy enzim és átmenetifém kombinált katalízisnek fogható fel, aminek a segítségével átalakíthatunk egy optikailag tiszta vegyületet a másik előállítani kívánt enantiomerré (7. ábra). A folyamatban gyakorlatilag 100%-os enantiomerfelesleg érték is elérhető.



7. ábra A dinamikus kinetikus rezolválás folyamata

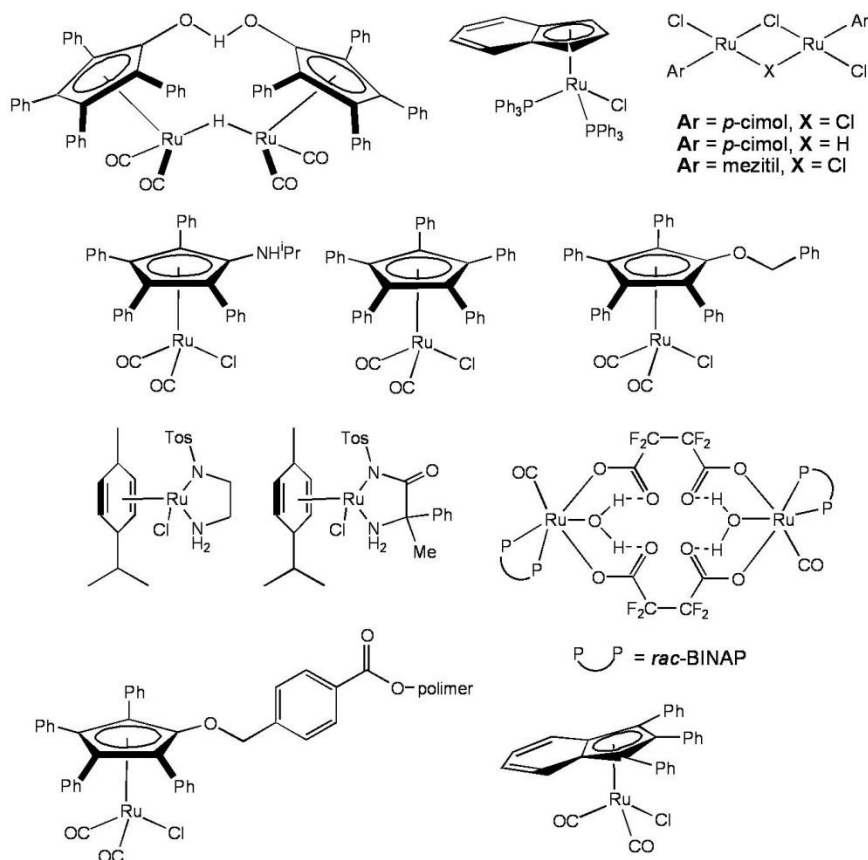
2.4.1. Átmenetifém katalizátorok alkalmazása racemizációs reakciókban

Optikailag aktív szekunder alkoholok racemizációja fontos lépése a dinamikus kinetikus rezolválási reakcióknak [106–109]. A reakció értelmezhető egy belső katalitikus dehidrogénezési/hidrogénezési reakcióként, ahogyan az (S)-1-feniletanol esetében a 6. ábra mutatja és számos esetben a megfelelő keton, mint melléktermék is képződik a folyamatban.

Az elmúlt évtizedekben kimagasló előrelépés történt az átmenetifém katalizátorokkal végbemenő racemizációs folyamatokban, leginkább alkoholok, aminok és allil-acetát szubsztrátumok vonatkozásában.

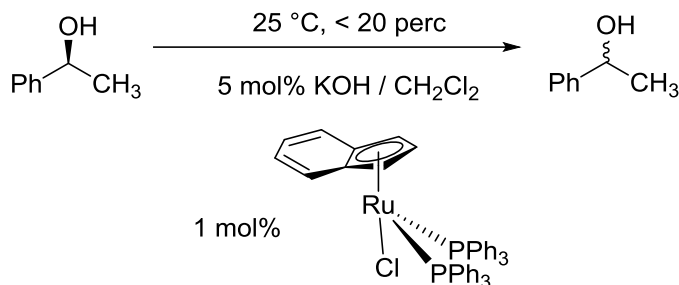
A Shvo katalizátor [110,111] úttörő felfedezését követően számos Ru(II) és Rh(I) komplexet találtak (kevés számú Ir(I) tartalmút is), amelyek viszonylag enyhe körülmények között is alkalmasak szekunder alkoholok racemizálására [33–36,112–125], bár a ruténium tartalmú katalizátorok a legelterjedtebbek. Az irídium tartalmú katalizátorok alkalmazása racemizációs vizsgálatokban elhanyagolható, egyik példa erre a Page által bemutatott katalizátor. Szekunder és tercier aminok hatékony racemizáló katalizátorának bizonyult a $[\text{IrCp}^*\text{I}_2]_2$ (Cp^* = pentametilciklopentadién) komplex [125].

A reakció játszódhat M-H monohidrid intermedierek képződése révén (Rh, Ir esetében) vagy $M(H)_2$ dihidrid részecske képződésével is a ruténium esetében [122].



8. ábra Racemizációban gyakran alkalmazott Ru(II) katalizátorok [109]

Park és munkatársai a $[RuCl(\eta^5\text{-indenil})(PPh_3)_2]$ katalizátor hatását tanulmányozták szekunder alkoholok racemizációjára [112]. Azt találták, hogy már 1 mol% katalizátor jelenlétében is teljesen végbemegy az (*S*)-1-feniletanol racemizációja CH_2Cl_2 oldószerben 20 percen belül ($TOF = 150\text{ h}^{-1}$) 25 °C fokon KOH bázis alkalmazása mellett (9. ábra).

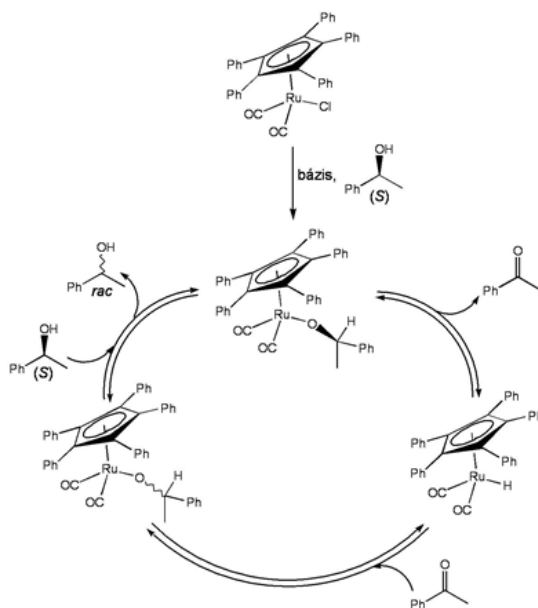


9. ábra Az (S)-1-feniletanol racemizációja $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-indenyl})(\text{PPh}_3)_2]$ katalizátorral

Összesen hat, hasonló szerkezetű Ru(II) komplexet állítottak elő. A különböző ligandumokat tartalmazó katalizátorok reaktivitásbeli különbségeit a ligandumok eltérő elektron donor-akceptor tulajdonságaival értelmezték.

További kutatásaikkal [109] rávilágítottak arra is, hogy a $[\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-p-cimol})\}_2]$ kiváló aktivitást mutat allil-alkoholok racemizációs reakciójában 40°C hőmérsékleten, trietilamin jelenlétében és CH_2Cl_2 oldószerben. Például ezzel a katalizátorral 4 mol% koncentráció esetén az (S)-1-fenilbutén-3-ol szubsztrátumból 5 óra alatt racém keveréket kaptak ($\text{TOF}=5,5 \text{ h}^{-1}$ teljes konverzió mellett), miközben a racemizáció mellé csekély dehidrogénezés is társult (25%-os hozam a megfelelő ketonra vonatkoztatva) [113].

Csjernyik, Bogár és Bäckvall szekunder alkoholok racemizációját vizsgálták különféle $[\text{RuXL}_2(\eta^5\text{-C}_5(\text{R})_5)]$ ($\text{X}=\text{Cl}^-$, Br^- ; $\text{L}=\text{CO}$ vagy PPh_3 ; $\text{R}=\text{H}$, CH_3 , Ph) katalizátorokkal toluolban, kis mennyiségű 2-propanol jelenlétében [114]. A reakciók szobahőmérsékleten, rendkívül nagy reakciósebességgel mentek végbe. Egyik példa erre, hogy a $[\text{RuCl}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5(\text{Ph})_5)]$ katalizátor $\text{TOF}=2000 \text{ h}^{-1}$ (a reakció $t_{1/2}$ idejénél) kezdeti sebességgel katalizálta az (S)-1-feniletanol racemizációját. $[\text{RuHL}_2(\eta^5\text{-C}_5(\text{R})_5)]$ típusú hidrido-komplexeik képződését mutatták ki, mint aktív intermedierei a reakciónak és mechanizmust javasoltak a reakció végbemenetelére (10. ábra).



10. ábra Bäckvall és munkatársai által javasolt mechanizmus az (S)-1-feniletanol racemizációjára [114]

Ikariya és társai $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{cod})]$ (Cp^* =pentametilciklopentadienil) és bidentát difenilfoszfinoalkilamin, $\text{Ph}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-NR}^1\text{R}^2$ ligandumok reakciójából nyert katalizátorokat állítottak elő, és vizsgálták aktivitásukat különböző szekunder alkoholok racemizációjában [115]. Az optikailag tiszta (R)-1-feniletanol racemizációjában 30°C hőmérsékleten és toluol oldószerben a legtöbb katalizátorral $\text{TOF} \leq 40 \text{ h}^{-1}$ aktivitásokat sikerült elérniük, azonban abban az esetben, ha $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{H}$ a TOF érték elérte a 479 h^{-1} értéket is, miközben, ha az $\text{R}_1=\text{H}$, $\text{R}_2=\text{CH}_3$ az óránkénti katalitikus ciklusszám 191 h^{-1} -nek adódott. A reakciók aktív katalitikus intermediereinek az $[\text{Ru}(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{HN-CH}_2\text{CH}_2\text{-PPh}_2)]$ típusú amid komplexek bizonyultak.

A Bosson és Nolan által vizsgált, jól-definiált 16 elektronos $[\text{RuCl}(\text{Cp}^*)(\text{NHC})]$ komplexek kiemelkedő aktivitást mutattak racemizációs

reakciókban [33,34]. Az általuk vizsgált katalizátorokat a $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$ tetramerből ($\text{Cp}^* = \text{pentametil-ciklopentadienil}$) kiindulva állították elő.

Jó példa erre, hogy 2 mol% koncentráció mellett és abban az esetben, ha az *N*-heterociklusos karbén ligandum $\text{NHC}=1,3\text{-bisz-ciklohexil-2-imidazolilidén}$ (ICy) volt, az (*S*)-1-feniletanolból kiindulva 30 perc eltelte után racém elegyet kaptak ($\text{TOF}=200 \text{ h}^{-1}$) szobahőmérsékleten, toluol oldószert használva. A katalitikus aktivitás nagy NHC ligandum-függést mutatott, amit jól szemléltet, hogy a $[\text{RuCl}(\text{Cp}^*)(\text{IMes})]$ komplexszel csak 13%-os racemizációt értek el ugyanilyen körülmények között. Az analóg $[\text{Ru}(\text{OH})(\text{Cp}^*)(\text{NHC})]$ hidroxid komplexek viszont sokkal kevésbé voltak hatékonyak. Ugyanis 5 mol% Ru-koncentráció mellett, teljes racemizációt egy éjszaka alatt értek el 50°C hőmérsékleten, viszont a „belső” bázikusságuk lehetővé tette a külső bázis elhagyását a folyamatból (pl. KO^tBu) [35]. A folyamat mechanizmusát ezekkel a 16-elektronos Ru(II) -katalizátorokkal rendkívül alaposan tanulmányozták mind kísérleti, mind pedig elméleti kutatásokkal [34]. Megállapították, hogy a nagy katalitikus aktivitás egyik feltétele egy szabad koordinációs hely léte a ruténium atomon, amely ezekben a 16-elektronos Ru(0) komplexekben rendelkezésre áll, vagy a 18-elektronos komplexek esetében egy könnyen disszociáló ligandum révén is létrejöhet. A nagy katalitikus aktivitás eléréséhez szükséges követelményt megerősítette Cao és munkatársai kísérleti és számítási eredményeken alapuló tanulmánya is [126].

Ito és munkatársai [115] $[(\eta^5\text{-C}_5\text{(CH}_3)_5\text{)Ru}]$ -ot és primer amin-tercier foszfin kelát típusú ligandumot egyaránt tartalmazó komplexeket állítottak elő, amelyek nagy hatékonyságú racemizáló katalizátoroknak bizonyultak.

Beller és csoportja [116] volt az első, aki átmenetifém katalizált racemizációt hajtott végre optikailag tiszta *N*-acil α -aminosavakon különböző ródium katalizátorokat alkalmazva, mint például a $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ összetételű dimert.

Ezek az irodalmi eredményeken alapulva jutottunk arra a következtetésre, hogy az új, Ru(II)-NHC és $\text{Ru(II)-NHC-foszfin}$ komplexek előállítására aktív racemizáló katalizátorokat eredményezhet.

3. KÍSÉRLETI ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

3.1. Felhasznált anyagok, vegyszerek

A legtöbb Ru(II)-NHC komplexet az irodalomban leírt receptúra [24] alapján ezüst(I)-metatézises módszerrel állítottam elő. A $[\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})\}_2]$ dimer **(1)** [22]; $[\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}_2]$ **(2)** [127]; $[\text{RuCl}_2(\text{bmim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})]$ **(3)** [24]; $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})(\text{pta})]$ [128,129] összetételű komplexek előállítása szintén az irodalomban megtalálható receptúrák szerint történt. Az előállításukhoz szükséges $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -t a Pressure Chemicals-tól vásároltuk. Az 1-etil-3-metilimidazóliumklorid (emim.HCl) és 1-butil-3-metilimidazólium klorid (bmim.HCl) karbénforrásokat a Merck szállította. Az 1,3-ciklohexadiént, α -terpinén-t és a PPh_3 -t a Sigma-Aldrich-től szereztük be. Az emim.HCl-t és bmim.HCl-t felhasználás előtt minden esetben vákuumban szárítottam, ugyanis könnyen elfolyósodnak a levegő nedvességtartalmának megkötése miatt. Az ezüst (I)-oxidot 0,1 M koncentrációjú AgNO_3 (Alfa Aesar) és NaOH oldatok reakciójával állítottam elő. A vízzeloldható mtpms-Na [130], mtppts-Na_3 [131], pta [132], $[\text{pta-Me}](\text{OSO}_2\text{CF}_3)$ [133] és $[\text{pta-Bn}]\text{Cl}$ [134] foszfinokat szintén az irodalomból ismert módszerek alapján állítottam elő. A termékek ^1H és ^{13}C NMR spektruma megegyezett az irodalomban közölt adatokkal.

Az oldószerként használt toluolt a Molar Chemicals Kft., az egyéb reakciók során használt oldószerek többségét a Sigma-Aldrich és a VWR International Kft., valamint az inert gázokat a Linde Kft. szállította. Az (S)-1-feniletanolt (98,5% ee), valamint az (S)-(-)- α -metil-2-naftilmetanolt (99% ee) a Sigma-Aldrich, az R-(-)-2-oktanolt (98% ee) pedig a Fluka szállította. A HCOONa , illetve NaOH, KOH bázisokat az VWR International Kft.-től szereztük be.

Az NMR mérésekhez 99,9 % -os D_2O ; CD_2Cl_2 ; MeOD; DMSO oldószereket (Sigma-Aldrich) használtam.

3.2. Előállított Ru(II)-vegyületek

Az előállított Ru(II)-*N*-heterociklusos karbén komplexeket Schlenk technikát alkalmazva, a levegő teljes kizárásával szintetizáltam és tisztítottam. Az inert atmoszféra megteremtésére argon gázt használtam.

3.2.1. $[\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})\}_2]$ (1) előállítása

A $[\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})\}_2]$ (1) dimer előállítását az irodalomban megtalálható receptúrák szerint állítottam elő [22,24]. Feloldottam 84,75 ml abszolút etanolban 1,5 g (5,73 mmol) $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -t, majd keverés közben 12,7 ml ($\rho = 0,837 \text{ g/ml}$) 85%-os α -terpinént adtam (69,5 mmol) az oldathoz. Az elegyet 4 órán keresztül reflux hőmérsékleten kevertettem. Az elegyben lehűtés után bíbor színű, fénylő kristályok váltak ki. A szilárd anyagot kiszűrtem, dietil-éterrel mostam és vákuum alatt szárítottam. Kitermelés: 1,65 g (47,4 %). A termék tisztaságát ^1H - és ^{13}C -NMR módszerrel vizsgáltam. A kémiai eltolódás értékek megegyeztek az irodalomban megtalálható adatokkal.

3.2.2. $[\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}_2]$ (2) előállítása

A $[\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}_2]$ összetételű dimer előállítását irodalmi receptúra alapján állítottam elő [127]. Egy körtelombikba bemértem 100 ml 90 % - os vizes etanolt, majd feloldottam benne 1,7 g $\text{RuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ -ot (6,5 mmol). A sötétbarna oldathoz egy részletben hozzáadtam 6 ml 1,3-ciklohexadiént. A kapott oldatot 3 órán keresztül 45 °C hőmérsékleten kevertettem. Ezalatt a reakcióelegy színe vörösre változott. A reakcióidő lejártá után vákuummal az oldószer kb. felét lepároltam. Ezután éjszakára hűtőbe tettem, majd másnap szűrtem ki a kivált csillogó, vöröses anyagot. Kitermelés: 1,34 g (82,4 %). A termék tisztaságát ^1H - és ^{13}C -NMR-rel vizsgáltam. A kémiai eltolódás értékek megegyeztek az irodalomban közölt adatokkal.

3.2.3. $[\text{Ag}(\text{NHC})_2][\text{AgCl}_2]$ előállítása

Kimértem 1,72 mmol anyagmennyiséget a megfelelő karbén prekursorból (252 mg emim.HCl vagy 300 mg bmim.HCl) és feloldottam 25 ml diklórmetánban, majd az oldatot Schlenk edénybe töltöttem. Az oldathoz 0,24 g (1,03 mmol) Ag_2O -ot adtam hozzá argon atmoszféra alatt. Az oldat kis idő elteltével szürkés színűvé vált azonban az Ag_2O 3 órá, 50 °C-on végzett kevertetést követően sem oldódott fel teljesen. A reakció végeztével az oldatban maradt Ag_2O -t Hyflo® Super-Cel® szűrési segédanyagon keresztül kiszűrtem és a kapott oldatot közvetlenül használtam fel a következő szintetikus lépéshez.

3.2.4. $[\text{RuCl}_2(\text{bmim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})]$ (3) előállítása

A $[\text{RuCl}_2(\text{bmim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})]$ (3) előállítását az irodalomban szereplő receptúra alapján állítottam elő [24]. Schlenk-edényben 5 ml diklórmetánban feloldottam 0,527 g (0,88 mmol) $[\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})\}_2]$ (1) vörös kristályos dimert argon alatt, majd a 3.2.3. alfejezetben leírt előállítás alapján szintetizált $[\text{Ag}(\text{bmim})_2][\text{AgCl}_2]$ oldatát hozzáadtam, ekkor azonnali fehér csapadékkiválást tapasztaltam. Az elegyet 40 °C-on 2 órán keresztül kevertettem, majd a reakció lejátszódása után kiszűrtem az AgCl -ot. A keletkező karbénkomplex nem érzékeny a levegőre, így a szűrést már nem inert körülmények között végeztem. Ezután a kapott vöröses szűrletet szárazra pároltam, amikor egy sötét színű ragacsos anyaghoz jutottam. A nyersterméket tartalmazó Schlenk edényt egy éjszakára a fagyaszóba tettem, majd ezután folytattam a komplex kipreparálását. Először a barna ragacsos anyagot cseppfolyós nitrogénben hűtöttem le, majd kevés dietil-étert adtam hozzá. Intenzív kevertetés és triturálás után lassan a ragacsos nyerstermék narancssárga szilárd anyaggá alakult át. Ezután az étert Pasteur pipettával leszedtem a szilárd anyag tetejéről és a maradék oldószert vákuummal eltávolítottam. Ezeket a lépéseket addig folytattam, amíg a ragacsos anyag egésze át nem alakult narancssárgává. Kitermelés: 0,48 g (58,9 %). A termék szerkezetét ^{13}C - és

^1H -NMR-rel vizsgáltam. A kémiai eltolódás értékek megegyeztek az irodalomban megtalálható adatokkal és a komplex nem tartalmazott szennyeződést.

3.2.5. $[\text{RuCl}_2(\text{emim})(\eta^6\text{-p-cimol})]$ (4) előállítása

Egy Schlenk edényben feloldottam 252 mg (1,72 mmol) emim.HCl -t argon atmoszféra alatt 25 ml CH_2Cl_2 -ben. Ehhez az oldathoz 240 mg (1,03 mmol) Ag_2O adtam. A reakcióelegyet 3 órán keresztül refluxáltattam, majd szobahőmérsékletre hűtöttem és átszűrtem Hyflo[®] Super-Cel[®] szűrési segédanyagon argon alatt. Ezt követően a képződő $[\text{Ag}(\text{emim})_2][\text{AgCl}_2]$ oldathoz hozzáadtam 527 mg (0,86 mmol) $[\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-p-cimol})\}_2]$ 5 ml CH_2Cl_2 -ben készített oldatát. A hozzáöntést követően azonnali fehér csapadékképződést tapasztaltam (AgCl). Az elegyet ezután két órán keresztül 40°C hőmérsékleten, mágneses keverő segítségével kevertettem. Végül az AgCl -ot szűrővel eltávolítottam a reakcióelegyből. A maradék vörös szűrletből az oldószert vákuum segítségével eltávolítottam, amikor egy sötét bordó ragacsos anyaghoz jutottam. Ezt az anyagot egy éjszakára a hűtőszekrény fagyasztójába tettem. Mindezek után a ragacsos anyagot több, kis mennyiségű (3x5 ml) dietil-éterrel triturláltam, aminek eredményeképpen egy narancssárga szilárd anyaghoz jutottam. A kapott szilárd anyagot argon alatt szárítottam. Kitermelés: 470 mg (66%). A termék átkristályosítása diklórmétános oldatból történhet hexán rárétegzésével. A röntgendiffrakciós méréshez szükséges egykristály szintén ezzel az eljárással nyerhető.

A termék szerkezetét és tisztaságát elemanalízissel, ESI-MS technikával, röntgenkristallográfiával, ^1H -, illetve ^{13}C - NMR módszerekkel vizsgáltam.

Elemanalízis (%). Mért: C, 45.98; H, 5.67; N, 6.69%; $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Cl}_2\text{Ru}$ -ra számolt: C, 46.15; H, 5.81; N, 6.72 %.

ESI-MS (CH_3OH): m/z 381.065 ($[\text{M-Cl}]^+$, számolt: 381.067); a természetes izotópeloszlásnak megfelelő mintázat.

^1H NMR (360 MHz, 298 K, CD_2Cl_2) δ/ppm 1.16 (d, 6H, $\text{CH}_3\text{-CH-CH}_3$), 1.33 (t, 3H, $\text{N-CH}_2\text{CH}_3$), 1.89 (s, 3H, C-CH_3), 2.84 (heptet, 1H, $\text{CH}_3\text{-CH-CH}_3$), 3.87 (s, 3H, N-

CH₃), 4.17 (quartet, 2H, N-CH₂CH₃), 4.96 (d, 2H, -CH-), 5.30 (d, 2H, -CH-), 7.00 (d, 1H, N-CH=CH-N), 7.07 (d, 1H, N-CH=CH-N).

¹³C NMR (90 MHz, 298 K, CD₂Cl₂) δ/ppm 16.69 (C-CH₃), 18.36 (N-CH₂CH₃), 22.11 (CH-CH₃), 30.74 (CH-CH₃), 39.31 (N-CH₃), 46.23(N-CH₂), 81.79, 85.80 (CH-CH), 98.85 (C-CH₃), 109.19 (CH-CH(CH₃)₂), 121.18, 124.20 (N-CH=CH-N), 173.80 (NCN).

3.2.6. [RuCl₂(bmim)(η⁶-C₆H₆)] (5) előállítása

A [RuCl₂(bmim)(η⁶-C₆H₆)] összetételű komplexet a [RuCl₂(emim)(η⁶-*p*-cimol)] (4) előállításánál leírt (3.2.5. alfejezet) procedúra szerint állítottam elő a következő mennyiségekkel: 300 mg (1,72 mmol) bmim.HCl, 240 mg (1,03 mmol) Ag₂O, 430 mg (0,86 mmol) [{RuCl₂(η⁶-C₆H₆)}₂]. A reakció végén narancssárga szilárd anyagot kaptam. Kitermelés: 400 mg (60%). A termék átkristályosítása diklórmetános oldatból történhet hexán rárétegzésével. A röntgendiffrakciós méréshez szükséges egykristály szintén ezzel az eljárással nyerhető. A termék szerkezetét és tisztaságát elemanalízissel, ESI-MS technikával, röntgenkristallográfiával, ¹H-, illetve ¹³C-NMR módszerekkel vizsgáltam.

Elemanalízis (%): Mért: C, 43.19; H, 5.27; N, 7.06. Számolt érték C₁₄H₂₀N₂Cl₂Ru-ra: C, 43.30; H, 5.19; N, 7.21.

ESI-MS (CH₃OH): *m/z* 353.036 ([M-Cl]⁺, számolt: 353.035); 317.056 ([M-2Cl-H]⁺, számolt: 317.059); 335.068 ([M-2Cl+OH]⁺, számolt: 335.070); a természetes izotópeloszlásnak megfelelő mintázat.

¹H NMR (400 MHz, 298 K, CD₂Cl₂) δ/ppm 0.90 (t, 3H, CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 1.34 (sextet, 2H, CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 1.70 (quintet, 2H, CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 3.86 (s, 3H, N-CH₃), 4.21 (t, 2H, CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 5.44 (s, 6H, C₆H₆) 6.98 (d, 1H, N-CH=CH-N) 7.02 (d, 1H, N-CH=CH-N).

^{13}C NMR (100 MHz, 298 K, CD_2Cl_2) δ/ppm 13.71 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 20.10 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 33.80 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 39.28 (N-CH_3), 51.15 (N-CH_2), 86.17 (CH-CH), 121.57, 124.14 (N-CH=CH-N), 171.21 (NCN).

3.2.7. $[\text{RuCl}_2(\text{emim})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ (6) előállítás

A $[\text{RuCl}_2(\text{emim})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ (6) összetételű komplexet szintén a $[\text{RuCl}_2(\text{emim})(\eta^6\text{-p-cimol})]$ (4) előállításánál leírt (3.2.5. alfejezet) procedúra szerint állítottam elő a következő mennyiségekkel: 252 mg (1,72 mmol) emim.HCl , 240 mg (1,03 mmol) Ag_2O , 430 mg (0,86 mmol) $[\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}_2]$. A reakció végén narancssárga szilárd anyagot kaptam. Kitermelés: 280 mg (45%). A termék átkristályosítása 0,1 M-os KCl oldatból történhet, az oldatra való etanol ráétegzésével. A röntgendiffrakciós méréshez szükséges egykristály szintén ezzel az eljárással nyerhető.

A termék szerkezetét és tisztaságát elemanalízissel, ESI-MS technikával, röntgenkristallográfiával, ^1H -, illetve ^{13}C - NMR módszerekkel vizsgáltam.

Elemanalízis (%): Mért: C, 40.47; H, 4.59; N, 7.30; Számolt érték $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Cl}_2\text{Ru}$ -ra: C, 40.00; H, 4.48; N, 7.78.

ESI-MS (CH_3OH): m/z 325.005 ($[\text{M-Cl}]^+$, számolt: 325.004); 289.024 ($[\text{M-2Cl-H}]^+$, számolt: 289.028); 307.037 ($[\text{M-2Cl+OH}]^+$, számolt: 307.038); a természetes izotópeloszlásnak megfelelő mintázat.

^1H NMR (500 MHz, 298 K, CD_2Cl_2) δ/ppm 1.33 (t, 3H, $\text{N-CH}_2\text{CH}_3$), 3.88 (s, 3H, N-CH_3), 4.17 (quartet, 2H, $\text{N-CH}_2\text{CH}_3$), 5.44 (s, 6H, C_6H_6), 6.98 (d, 1H, N-CH=CH-N), 7.02 (d, 1H, N-CH=CH-N).

^{13}C NMR (125 MHz, 298 K, CD_2Cl_2) δ/ppm 16.75 ($\text{N-CH}_2\text{CH}_3$), 39.26 ($\text{N-CH}_2\text{CH}_3$), 46.19 (N-CH_3), 86.16 (CH-CH), 121.22, 124.22 (N-CH=CH-N), 171.35 (NCN).

3.2.8. $[\text{RuCl}(\text{emim})(\eta^6\text{-p-cimol})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ (7) előállítás

Argon alatt 30 mg ($7,20 \times 10^{-2}$ mmol) $[\text{RuCl}_2(\text{emim})(\eta^6\text{-p-cimol})]$ (4) komplexet feloldottam 5 ml abszolút metanolban. A képződő narancssárga oldathoz egy

részletben 18,9 mg ($7,20 \times 10^{-2}$ mmol) elporított PPh_3 -t adtam. A reakcióelegyet ezután két órán keresztül szobahőmérsékleten kevertettem, majd Hyflo® Super-Cel® szűrési segédanyagon, argon alatt átszűrtem. Ezután az oldószert vákuum segítségével bepároltam, amikor egy ragacsos anyaghoz jutottam. Az anyagot éjszakára a fagyasztóba tettem, következő nap pedig (3×5 ml) dietil-éterrel mostam és kis mennyiségű, hideg dietil-éterrel addig triturláltam, amíg a ragacsos anyag egésze át nem alakult narancssárga szilárd anyaggá. Végül argon alatt szárítottam.

Kitermelés: 37,5 mg (77%). A termék CH_2Cl_2 -os oldatból átkristályosítható, az oldatra való hexán rárétegzésével. A röntgendiffrakciós méréshez szükséges egykristály szintén ezzel az eljárással nyerhető. A kapott termék szerkezetét és tisztaságát elemanalízissel, ESI-MS technikával, röntgenkrisztallográfiával, ^1H -, ^{13}C , és ^{31}P -NMR módszerekkel vizsgáltam.

Elemanalízis (%). Mért: C, 57.54; H, 5.97; N, 4.12; $\text{C}_{34}\text{H}_{39}\text{PN}_2\text{Cl}_2\text{Ru}$ -ra számolt érték: C, 60.17; H, 5.79; N, 4.12%.

Tisztább minták előállítására irányuló erőfeszítéseim minden igyekezetem ellenére sikertelenek voltak, ezért a termék összetételét NMR, MS és röntgendiffrakciós analízis alapján határoztuk meg. Itt megjegyzem viszont, hogy röntgenkrisztallográfiai mérés céljából előállítottam a komplex $[\text{RuCl}(\text{emim})(\eta^6\text{-p-cimol})(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]$ formáját, amely komplex elemanalízis értékei megegyeztek a számolt értékekkel (lásd később).

ESI-MS (CH_3OH): m/z 643.160 ($[\text{M}]^+$, számított 643.158); a természetes izotópeloszlásnak megfelelő mintázat.

^1H NMR (400 MHz, 298 K, CD_2Cl_2) δ/ppm 1.00 (d, 6H, $\text{CH}_3\text{-CH-CH}_3$), 1.31 (t, 3H, $\text{N-CH}_2\text{CH}_3$), 1.75 (s, 3H, C-CH_3), 2.36 (heptet, 1H, $\text{CH}_3\text{-CH-CH}_3$), 3.06 (s, 3H, N-CH_3), 4.06 (quartet, 2H, $\text{N-CH}_2\text{CH}_3$), 5.65-5.90 (m, 4H, -CH-), 6.93 (d, 1H, N-CH=CH-N), 7.20 (d, 1H, N-CH=CH-N), 7.20-7.72 (m, 15H, PPh_3).

^{13}C NMR (100 MHz, 298 K, toluol- d_8 (4):MeOD (1)) δ/ppm 12.22 (C-CH_3), 15.67 ($\text{N-CH}_2\text{CH}_3$), 20.57 (CH-CH_3), 28.62 (CH-CH_3), 37.73 (N-CH_3), 45.34 (N-CH_2), 86.17, 87.97, 88.17, 90.94 (CH-CH), 105.34 (C-CH_3), 113.44 ($\text{CH-CH}(\text{CH}_3)_2$), 122.76, 123.08 (N-CH=CH-N), 128.88 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 9.7$ Hz, Ph, *meta*), 130.66 (d, $^2J_{\text{P-C}} =$

9.7 Hz, Ph, *ortho*), 130.95 (s, Ph, *para*), 132.46 (d, $^1J_{\text{P-C}} = 19.4$ Hz, Ph, *ipso*), 165.43 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 19.7$ Hz NCN), 165.63 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 19.7$ Hz NCN).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (145 MHz, 298 K, CD_2Cl_2) δ/ppm 24.57 (s), 31.94 (s), 32.94 (s).

Röntgendiffrakciós mérésre alkalmas egykristályt $[\text{RuCl}(\text{emim})(\eta^6\text{-p-cimol})(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]$ komplex átkristályosításával sikerült nyerni. A komplexet a következő módon állítottam elő. 100 mg (0,24 mmol) $[\text{RuCl}_2(\text{emim})(\eta^6\text{-p-cimol})]$ (4) narancssárga komplexet és 75 mg (0,28 mmol) trifenilfoszfint acetonban feloldva (30 ml) szobahőmérsékleten 30 percig erőteljesen kevertettem. Ezt követően 52 mg (0,28 mmol) KPF_6 -ot adtam a reakcióelegyhez és szobahőmérsékleten 3 órán keresztül kevertettem. A barna reakcióelegyet vákuum segítségével szárazra pároltam, a maradékot pedig 3×50 ml desztillált vízzel, 2×10 ml hexánnal és 2×10 ml dietil-éterrel mostam. A reakció végén sárga szilárd anyagot kaptam. Kitermelés: 181 mg (92%).

^{31}P NMR δ/ppm 31.68 (s), 32.38 (s), -144.27 (heptet).

Elemanalízis (%). Mért: C, 51.93; H, 4.86; N, 3.35; $\text{C}_{34}\text{H}_{39}\text{N}_2\text{P}_2\text{ClF}_6\text{Ru}$ -ra számolt érték: C, 51.81; H, 4.99; N, 3.55 %.

3.2.9. $[\text{RuCl}(\text{emim})(\eta^6\text{-p-cimol})(\text{pta})\text{Cl}]$ (8) előállítás

Argon alatt feloldottam 90 mg (0,216 mmol) $[\text{RuCl}_2(\text{emim})(\eta^6\text{-p-cimol})]$ komplexet 10 ml abszolút metanolban. A képződő narancssárga oldathoz egy részletben 34,1 mg (0,216 mmol) porított 1,3,5-triaza-7-foszfadamentant (pta) adtam és az oldatot 2 órán keresztül szobahőmérsékleten kevertettem. A pta oldódását a reakcióelegy színének megváltozása is jelezte, erősebb narancssárgából halványabb narancssárgává változott. A reakcióelegyet ezután Hyflo[®] Super-Cel[®] szűrési segédanyagon, argon alatt átszűrtem. Ezt követte, hogy az oldószert vákuum alatt bepároltam, aminek eredményeképp egy ragacsos anyaghoz jutottam. Az anyagot éjszakára a fagyaszóba tettem, következő nap pedig (3×5 ml) dietil-éterrel mostam és kis mennyiségű, hideg dietil-éterrel addig triturláltam, amíg a ragacsos anyag egésze át nem alakult narancssárga szilárd anyaggá. Végül argon alatt szárítottam. Kitermelés: 95 mg (77%).

A termék tisztítása 0,1M -os HCl oldatból való átkristályosítással történt, az oldatra való etanol rétegzésével. A kapott termék szerkezetét és tisztaságát elemanalízissel, ESI-MS technikával, röntgenkristallográfiával, ^1H -, ^{13}C , és ^{31}P - NMR módszerekkel vizsgáltam.

Elemanalízis (%): Mért: C, 44.13; H, 6.52; N, 10.83; $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{PN}_5\text{Cl}_2\text{Ru}$ -ra számolt érték: C, 46.07; H, 6.33; N, 12.21.

Tisztább minták előállítására irányuló erőfeszítéseim minden igyekezetem ellenére sikertelenek voltak, ezért a termék összetételét NMR, MS és röntgendiffrakciós analízis alapján határoztuk meg.

ESI-MS (CH_3OH): m/z 538.143 ($[\text{M}]^+$, számolt. 538.144); a természetes izotópeloszlásnak megfelelő mintázat.

^1H NMR (400 MHz, 298 K, CD_2Cl_2) δ/ppm 1.12 (d, 6H, $\text{CH}_3\text{-CH-CH}_3$), 1.36 (t, 3H, $\text{N-CH}_2\text{CH}_3$), 1.93 (s, 3H, C-CH_3), 2.51 (heptet, 1H, $\text{CH}_3\text{-CH-CH}_3$), 3.30 (s, 3H, N-CH_3), 4.12 (quartet, 2H, $\text{N-CH}_2\text{CH}_3$), 4.32 (m, 6H, PCH_2N), 4.36 (m, 6H, NCH_2N), 5.70 (d, 1H, -CH-), 5.85 (d, 1H, -CH-), 6.17 (d, 1H, -CH-), 6.27 (d, 1H, -CH-), 7.17-7.35 (m, 2H, N-CH=CH-N).

^{13}C NMR (100 MHz, 298 K, CD_2Cl_2) δ/ppm 16.91 (C-CH_3), 18.32 ($\text{N-CH}_2\text{CH}_3$), 23.44 (CH-CH_3), 31.21 (CH-CH_3), 40.33 (N-CH_3), 46.79 (N-CH_2), 52.32 (d, $^1J_{\text{P-C}} = 17$ Hz, PCH_2N), 72.93 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 6$ Hz, NCH_2N), 87.21, 87.77, 90.67, 91.80 (CH-CH), 102.69 (C-CH_3), 114.30 ($\text{CH-CH(CH}_3)_2$), 123.40, 123.98 (N-CH=CH-N), 168.91, 169.12, 169.39 (NCN).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (145 MHz, 298 K, CD_2Cl_2) δ/ppm -35.74 (s), -36.71 (s), -36.90 (s).

Annak érdekében, hogy röntgendiffrakciós mérésre alkalmas egykristályt nyerjünk előállítottuk a komplex $[\text{RuCl}(\text{emim})(\eta^6\text{-p-cimol})(\text{pta})][\text{BF}_4]$ sóját. Ez a vegyület a következő eljárás szerint készült. Argon alatt 90 mg (0,216 mmol) $[\text{RuCl}_2(\text{emim})(\eta^6\text{-p-cimol})]$ komplexet 15 ml absz. metanolban feloldottam. A kapott narancssárga színű oldathoz 1 ekvivalens mennyiségű (24 mg, 0,216 mmol) $\text{NaBF}_4\text{-t}$ adtam és az oldatot 2 órán keresztül kevertettem. A reakcióelegyet Hyflo[®] Super-Cel[®] szűrési segédanyagon, argon alatt átszűrtem, majd ezt követően a szűrlethez 34,1 mg

(0,216 mmol) 1,3,5-triaza-7-foszfaadamantánt (pta) adtam. Az így kapott oldatot további két órán keresztül kevertettem. Ezt követően a komplex kinyerését a $[\text{RuCl}(\text{emim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})(\text{pta})\text{Cl}]$ (**8**) komplexnél leírt módon folytattam. Narancssárga szilárd anyagot kaptam a reakció végén. Kitermelés 100 mg (74%). A röntgenkristallográfiai mérésre alkalmas egykristályt a következőképpen sikerült kinyernünk: 0,1 M-os HCl oldatban oldottuk a kapott komplexet, majd az oldatra etanolt rétegeztünk és az oldatot a hűtőszekrénybe helyeztük.

3.2.10. $[\text{RuCl}(\text{bmim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})(\text{pta})]\text{Cl}$ (**9**) előállítása

Feloldottam 150 mg (0,34 mmol) $[\text{RuCl}_2(\text{bmim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})]$ narancssárga színű komplexet argon alatt 10 ml abszolút metanolban, majd az összes szilárd anyag feloldódása után hozzáadtam 1 ekvivalens mennyiségű (49,4 mg, 0,34 mmol) fehér színű pta-t. Pár perc elteltével az összes szilárd anyag beoldódott. A reakció teljessé tételéhez a reakcióelegyet még 2 órán keresztül szobahőmérsékleten kevertettem. A reakcióidő lejátszódása után a reakcióelegyet Hyflo Super Cell szűrési segédanyagon átszűrtem. Ezután a kapott vöröses szűrletet melegítéssel szárazra pároltam, amikor egy sötét színű ragacsos anyaghoz jutottam. Először a ragacsos anyaghoz kevés dietil-étert adtam. Intenzív kevertetés után az étert Pasteur pipettával leszedtem a szilárd anyag tetejéről és a maradék oldószert vákuummal eltávolítottam. Ezeket a lépéseket addig folytattam, amíg lassan a ragacsos nyerstermék egésze átalakult narancssárga szilárd anyaggá. Kitermelés: 164 mg (80,7 %).

A kapott termék szerkezetét és tisztaságát elemanalízissel, ESI-MS technikával, ^1H -, ^{13}C , és ^{31}P - NMR módszerekkel vizsgáltam.

Elemanalízis (%): Mért C, 46.27; H, 6.22; N, 10.66; $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{N}_5\text{PCl}_2\text{Ru}$ -ra számolt érték C, 47.92; H, 6.70; N, 11.64.

Tisztább minták előállítására irányuló erőfeszítéseim minden igyekezetem ellenére sikertelenek voltak, ezért a termék összetételét az NMR és ESI-MS analízisek eredményei alapján határoztuk meg.

ESI-MS (CH₃OH): m/z 566.174 ([M-Cl]⁺, számolt: 566.175) ; 409.095 ([M-Cl-pta]⁺, számolt 409.098); a természetes izotópeloszlásnak megfelelő mintázat.

¹H NMR (400 MHz, 298 K, DMSO-d₆) δ/ppm: 0.84 (t, 3H, N-CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.05 (d, 6H, CH₃-CH-CH₃), 1.19 (sextet, 2H, N-CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.68 (quintet, 2H, N-CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.83 (s, 3H, C-CH₃), 2.45 (heptet, 1H, CH₃-CH-CH₃), 3.71 (s, 3H, N-CH₃), 4.02 (t, 2H, N-CH₂CH₂CH₂CH₃), 4.12 (s, 6H, PCH₂N), 4.37 (s, 6H, NCH₂N), 5.67-5.70 (m, 4H, -CH-), 7.36 (d, 1H, N-CH=CH-N), 7.42 (d, 1H, N-CH=CH-N).

¹³C NMR (100 MHz, 298 K, DMSO-d₆) δ/ppm: 13.93 (-CH₂CH₃), 18.33 (C-CH₃), 19.51 (N-CH₂CH₂CH₂), 22.19 (CH-CH₃), 30.56 (CH-CH₃), 33.43 (N-CH₂CH₂), 38.59 (N-CH₃), 50.97 (N-CH₂), 52.03 (d, ¹J_{P-C}= 16 Hz, PCH₂N), 72.66 (d, ³J_{P-C}= 6 Hz, NCH₂N) 85.16, 88.37 (CH-CH), 95.44 (C-CH₃), 104.48 (CH-CH(CH₃)₂), 122.16, 123.36 (N-CH=CH-N), 178.51 (NCN).

³¹P{¹H} NMR (162 MHz, 298 K, DMSO-d₆) δ/ppm: -35.54, -37.55, -38.50.

3.3. Kísérleti módszerek, technikák

3.3.1. Ru(II) - komplexek szerkezetazonosítása

Az előállított komplexek összetételét és szerkezetét spektroszkópai (NMR, ESI-MS, IR) és egyéb módszerekkel (elemanalízis, röntgenkristallográfia) jellemeztem.

Az NMR spektroszkópiás méréseket (^1H ; ^{13}C ; ^{31}P) szobahőmérsékleten Bruker 360 MHz; Bruker 400 MHz és Bruker Avance II 500 MHz készülékeken végeztem. A kémiai eltolódás értékek meghatározásához a megfelelő deuterált oldószerek jeleit, valamint referenciavegyületként a DSS-t (4,4-dimetil-4-szilapentán-1-szulfonsav nátrium sója), TMS-t (tetrametilszilán) és 85%-os foszforsavat használtam fel. A kapott spektrumokat TopSpin 3.5 (Bruker Biospin GmbH, Karlsruhe, Németország) szoftverrel értékeltem ki.

Az ESI-MS spektrumok felvételét BRUKER BioTOF II ESI-TOF tömegspektrométer segítségével Dr. Nagy Tibor végezte a Debreceni Egyetem Alkalmazott Kémiai Tanszékén. Az elemanalízis méréseket Dr. Kiss Attila (Debreceni Egyetem Szerves Kémiai Tanszék) végezte ElementarVario Micro (CHNS) készülékkel.

A $[\text{RuCl}_2(\text{emim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})]$ (**4**) és $[\text{RuCl}(\text{emim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})(\text{pta})][\text{BF}_4]$ (**8.BF₄**) komplexekhez tartozó röntgendiffrakciós mérések adatait Dr. Bényei Attila (Debreceni Egyetem Fizikai Kémiai Tanszék) gyűjtötte Bruker-Nonius gyártmányú, MACH-3 típusú négykörös egykristály diffraktométeren, Mo K α sugárzással, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, ω -2 θ módszerrel. A $[\text{RuCl}(\text{emim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]$ (**7.PF₆**) komplex röntgenkristallográfiai adatait Dr. Kovács Éva (Magyar Tudományos Akadémia, Wigner Fizikai Kutatóközpont, Szilárdtest-fizikai és Optikai Intézet, Budapest) gyűjtötte Atlas típusú detektorral felszerelt Rigaku-Oxford SuperNova típusú diffraktométeren, Cu-K α sugárzással ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). A $[\text{RuCl}_2(\text{bmim})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ (**5**) és $[\text{RuCl}_2(\text{emim})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ (**6**) komplexek adatainak felvétele egy többrétegű optikai monokromátorral felszerelt Bruker D8 VENTURE típusú eszközzel történtek, Cu ImuS3.0 Microfocus típusú sugárforrással ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$). A

szerkezeteket SIR-92 szoftver [135] használatával megoldotta és az F^2 értékek felhasználásával SHELXL programmal [136] finomította Dr. Udvardy Antal (Debreceni Egyetem Fizikai Kémiai Tanszék). A szerkezetek publikációs anyagát a WINGX sorozat [137], a publCIF [138] és a Mercury [139] programok segítségével készítettük el.

3.3.2. Kvantumkémiai számítások

A doktori értekezésben szereplő kvantumkémiai számításokat a sűrűségfunktional-elmélet (Density Functional Theory – DFT) [140] alkalmazásával Dr. Purgel Mihály (Debreceni Egyetem Fizikai Kémiai Tanszék) végezte el. A geometriaoptimalásokra a B3LYP funkcionált [141], illetve a ruténium atomra a CRENBL törzspotenciált (Effective Core Potencial – ECP) és a hozzá tartozó báziskészletet [142], míg a nem fémes atomokra a 6-31G* báziskészletet alkalmazta. A relatív energia értékek a megfelelő szerkezetekre számolt, zéruspont korrigált elektronenergiáiból származnak. A legstabilabb izomerekre ún. „single point” számításokat is végzett B3LYP és M06 [143] funkcionálok és –nemfémes elemek esetében– 6-311+G** báziskészlet alkalmazása mellett, melyekkel az elektronenergiákat pontosította. A potenciális energiafelület stacionárius pontjait frekvenciaanalízissel azonosította. Az oldószerhatást az IEF-PCM (Integral Equation Formalism-Polarizable Continuum Model [144,145] használatával vette figyelembe (az oldószer diklór-metán volt). Minden számítást a Gaussian 09 szoftvercsomag D.01 verziójával [146] végzett el. Az izomerek valószínűségének számítása a relatív energiákból történt a Boltzmann eloszlási egyenlet $p_i = \frac{e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum_{j=1}^M e^{-\varepsilon_j/kT}}$ alapján, ahol p_i az i izomer valószínűsége, ε_i az i állapothoz tartozó energia, k a Boltzmann állandó, T a rendszer hőmérséklete és M az összes állapot száma. A $[\text{RuCl}(\text{emim})(\eta^6\text{-p-cimol})(\text{PPh}_3)]^+$ izomereinek DFT optimalizált szerkezeteinek, valamint a javasolt racemizációs mechanizmus intermedierjeinek és átmeneti állapotainak karteziánus koordinátái a [157] hivatkozott közlemény mellékletében (Supporting Information) található meg.

3.3.3. Hidrodehalogénezési reakciók kivitelezése

A hidrodehalogénezési reakcióknál használt katalizátort a legtöbb esetben *in situ* állítottam elő a reakcióelegyben $[\text{RuCl}_2(\text{bmim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})]$ és a megfelelő foszfin ligandum alkalmazásával. A reakciókat atmoszférikus nyomáson, Schlenk technikát alkalmazva, a nyomás alatti reakciókat (H_2) pedig az erre a célra speciálisan kialakított nyomásálló üvegreaktorokban végeztem. A reakciók kivitelezése a következőképpen történt: 0,01 mmol katalizátort és a megfelelő 0,01 mmol foszfint belemértem egy szeptummal ellátott Schlenk edénybe. Ezután az edényt néhány alkalommal levegőmentesítettem és feltöltöttem argon gázzal. Ezután a szeptumon keresztül tű segítségével befecskendeztem 1 ml HCOONa vizes oldatát (136 mg, 2 mmol). Ezután fecskendeztem be az 1 mmol mennyiségű szubsztrátumot és 10 mg belső standardot (naftalin) tartalmazó oldatot. A Schlenk edényt ezután a termosztált fürdőbe ($80,0 \pm 0,1$ °C) helyeztem és a reakcióelegyet 120 percen keresztül intenzíven kevertettem. A reakcióidő lejártát követően a reakcióelegyet szobahőmérsékletre hűtöttem, aztán 10 percre a fagyasztóba tettem.

Végül 1 ml toluolt (1 ml hexánt a benzil-halogenidek esetében) a szeptumon keresztül beinjektáltam és szobahőmérsékleten kiextraháltam a terméket a reakcióelegyből. Az elválasztott szerves fázist MgSO_4 -on szárítottam.

A hidrodehalogénezési reakciók konverzió értékeit Agilent 7890A típusú gázkromatográf segítségével állapítottam meg (automata injektor; kolonna: MN Optima[®] -1, $0,25 \mu\text{m} \times 30 \text{ m} \times 0,32 \text{ mm}$; vivő gáz: N_2 ; injektor hőmérséklete 280°C ; FID hőmérséklete 300°C). A detektor érzékenységet az összes szubsztrátumra és a képződő dehalogénezett termékekre naftalin belső standard segítségével kalibráltuk. A dehalogénezési reakciók konverzió értékét több párhuzamos mérési eredmény ($n = 3\text{--}5$) átlagából határoztam meg. A gázkromatográfiás adatok rögzítése és feldolgozása Agilent Data System program segítségével történt.

3.3.4. Optikailag tiszta alkoholok racemizációs reakciójának kivitelezése

A racemizációs reakciókat minden esetben argon atmoszféra alatt Schlenk edényben végeztem el. Miután szilárd formában belemértem a reakcióedényekbe a szükséges mennyiségű katalizátort (valamint, ha szükséges a megfelelő ligandumot) vákuum segítségével levegőmentesítettem, illetve argon gázt engedtem rá, majd hozzáadtam a szilárd anyaghoz 0,5 ml toluolt és a szükséges mennyiségű szubsztrátumot (optikailag tiszta szekunder alkohol). A kísérletekhez szükséges argon gázt közvetlenül a gázpalackból engedtem a reakcióelegy feletti gáztérbe. Abban az esetben, ha a katalizátort *in situ* állítottam elő, a Schlenk edényt 80 °C hőmérsékletű termosztálható reakcióedénybe helyeztem (kb. 10 perc). Ezután kicsit lehűtöttem, majd hozzácepegtettem az 1,5 ml toluolt és a szükséges mennyiségű bázist tartalmazó elegyet. Ezután a Schlenk edényt az adott hőmérsékletre fűtött termosztált edénybe helyeztem és az adott reakcióideig mágneses keverő segítségével kevertettem. A reakcióidő lejártát követően a reakcióelegyet lehűtöttem és gázkromatográfiás célra előkészítettem. A minták előkészítése toluollal való hígítással és Hyflo® Super-Cel® szűrési segédanyagon keresztül való szűréssel történt. A racemizációs reakciók enantiomerfelesleg értékét (*ee*%) több párhuzamos mérési eredmény (*n* = 3-5) átlagából határoztam meg (szórás: $\pm 3\%$).

GC analízis: A királis alkoholok enantiomerjeinek elemzése HEWLETT-PACKARD 5890 Series II gázkromatográf, királis kolonna (CP-Chirasil-Dex CB, 25 m x 0,32 mm x 0,25 μ m) és lángionizációs detektor (FID) használatával történt. Az elválasztás főbb paraméterei: $v(\text{Ar}) = 1,4$ ml/perc, kolonnatér hőmérséklete 110 °C, injektor és detektor hőmérséklet 250°C volt. Az adatgyűjtés és feldolgozás Agilent Data System programmal történt.

A szubsztrátumok és termékek koncentrációjára kalibrációt végeztem. A ($\pm$)-1-feniletanol és acetofenon koncentrációi és a csúcsok alatti területekből számolt terület%-ok között jó lineáris kapcsolat van a vizsgált koncentrációtartományban.

A két enantiomer területarányából a következő egyenlet alapján számítottam ki az *ee*% csökkenését:

$$ee\% = (R-S / R+S) * 100 \quad (1)$$

ahol *ee*% az enantiomerfelesleg értéket jelöli százalékban kifejezve, R jelöli az *R*-enantiomerhez, S pedig az *S*-enantiomerhez tartozó csúcs alatti területet. Fontos megjegyezni, hogy az *ee*% csökkenése jelenti a racemizáció előrehaladtát, tehát a 0 %-os *ee*% érték jelenti azt, hogy a reakcióelegyben 50-50 %-ban van jelen a két enantiomer.

A képződő köztitermék ((*S*)-1-feniletanol esetében az acetofenon) mennyiségét a (2) egyenlet alapján számítottam ki.

$$acetofenon\% = (A / A+R+S) * 100 \quad (2)$$

Az egyenletben *acetofenon*% a reakcióelegyben lévő acetofenon mennyiségét jelenti százalékban kifejezve, A pedig az acetofenonhoz; R az *R*-enantiomerhez; S pedig az *S*- enantiomerhez tartozó csúcs alatti területet jelöli.

4. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

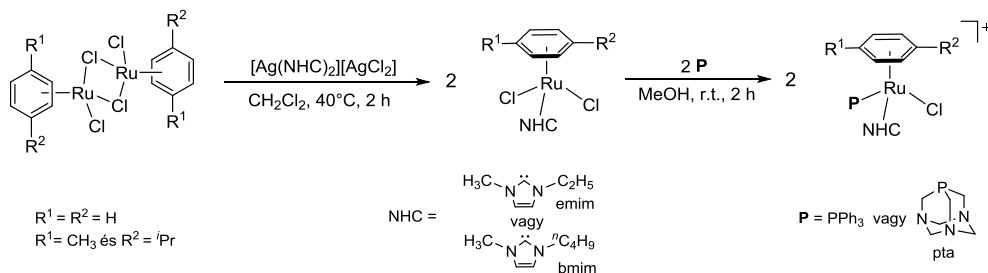
4.1. Új Ru(II)-N-heterociklusos karbén komplexek előállítása és szerkezetigazolása

Doktori munkám során hat új, Ru(II)- N-heterociklusos karbén vegyületet állítottam elő, szerkezetüket jellemeztem és meghatároztam, valamint az előállított komplexeket katalizátorokként alkalmaztam katalitikus folyamatokban.

Szilárd formában előállítottam három új, az irodalomban még nem ismert $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\eta^6\text{-arén})]$ általános szerkezettel felírt (**4-6**; NHC=bmim vagy emim; arén=benzol vagy *p*-cimol) és három új, vegyes ligandumú $[\text{RuCl}(\text{NHC})(\eta^6\text{-p-cimol})(\text{PR}_3)]\text{Cl}$ (**7, 8, 9**; NHC=bmim vagy emim; $\text{PR}_3 = \text{PPh}_3$ vagy pta) összetételű vegyületeket. Az előállított új vegyületek szerkezetét és összetételét több spektroszkópai (^1H , ^{13}C , ^{31}P -NMR; ESI-MS) és egyéb módszerrel (elemanalízis, röntgenkristallográfia) igazoltam. A Ru(II)-N-heterociklusos karbén-foszfín komplexek molekulaszerkezeteinek meghatározása céljából a **7** vegyület PF_6^- sóját (**7.PF₆**), míg a **8** komplexnek a BF_4^- sóját állítottam elő (**8.BF₄**). Ezekből a vegyületekből sikerült röntgendiffrakciós analízisre alkalmas egykristályokat nyernem.

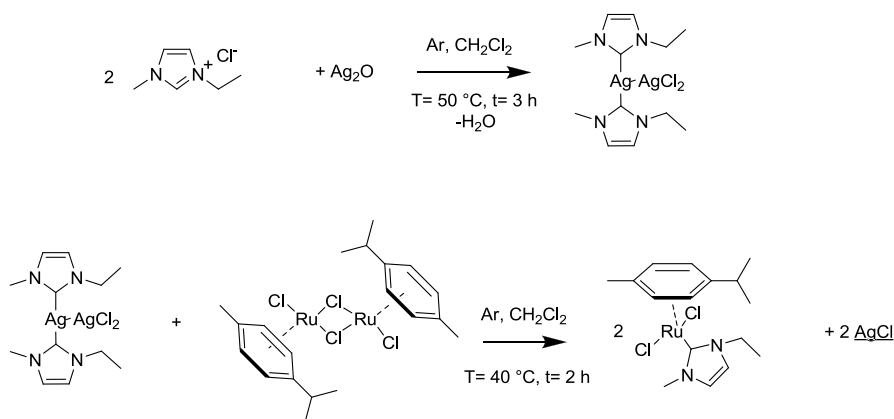
Az új, **4-6** vegyületek szintézisének első lépésében a megfelelő $[\text{Ag}(\text{NHC})_2][\text{AgCl}_2]$ komplexet állítottam elő Ag_2O és az illető imidazólium klorid reakciójával, majd egy karbén átadási lépésben a vegyületet egy Ru-forrásként gyakran használt $[\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-arén})\}_2]$ típusú vegyülettel reagáltattam.

A vegyes-ligandumú NHC-foszfín komplexeket (**7, 8 és 9**) a $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\eta^6\text{-p-cimol})]$ (**3 és 4**) komplexekben lévő egyik klorid ligandum szubsztitúciójával állítottam elő, a trifenilfoszfín és a 1,3,5-triaza-7-foszfatriciklo[3.3.1.1]^{3,7}dekán (pta) terciér foszfín ligandumok segítségével. Az újonnan előállított vegyületek előállításának módja a 11. ábrán látható.



11. ábra Ru(II)-NHC és Ru(II)-NHC-foszfin komplexek előállításának reakciósémája

A **4-6** karbénkomplexeket $[RuCl_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})_2]$ (**1**), illetve $[RuCl_2(\eta^6\text{-benzol})_2]$ (**2**) dimer vegyületekből kiindulva ezüst- metatézises reakcióval állítottam elő [24]. Az előállítás általános reakciósémáját a $[RuCl_2(\text{emim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})]$ (**4**) komplex példáján keresztül mutatom be, amely a 12. ábrán látható.

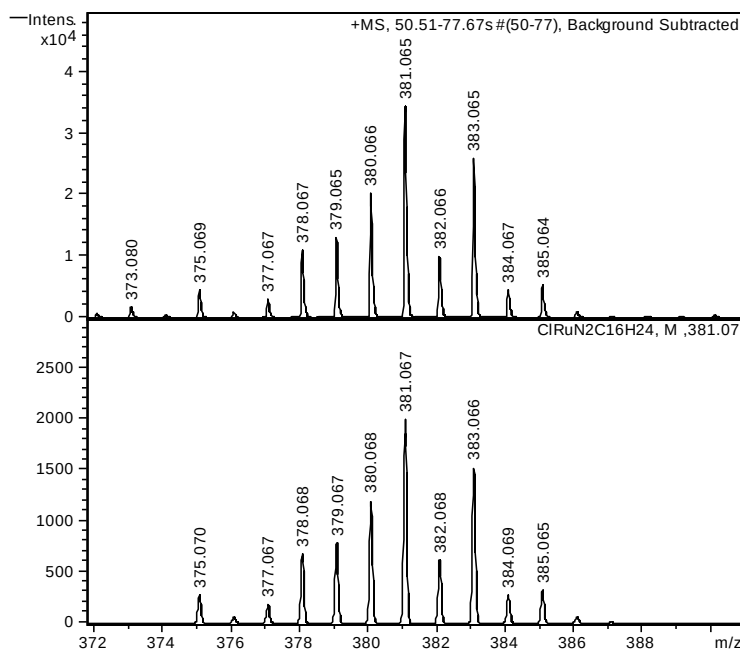


12. ábra A $[RuCl_2(\text{emim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})]$ (**4**) komplex előállítása ezüst-metatézises reakcióval

A karbén átvivőként felhasznált $[\text{Ag}(\text{NHC})_2][\text{AgCl}_2]$ komplexet nem nyertem ki a reakcióelegyből, hanem a szilárd anyag kinyerése nélkül használtam fel a szintézis további lépésében. Mivel ez az Ag-NHC komplex rendkívül kis hidrolitikus és oxidatív stabilitással rendelkezik, ezért a reakcióelegy átszűrését rendkívül figyelmesen, inert atmoszféra alatt végeztem. Ennek az instabilitásnak köszönhető, hogy a komplex könnyen reakcióba vihető, amely eredményeként szintetizálható az átmenetifém-karbén vegyület. A $[\text{Ag}(\text{NHC})_2][\text{AgCl}_2]$ komplexet Hyflo[®] Super-Cel[®] szűrési segédanyagon való átszűrését követően reagáltattam a $[\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})\}_2]$ (1) dimerrel. A szilárd formában kinyert karbén vegyület narancssárga színű por, amely jól oldódik diklórmetánban és toluolban, metanolban és etanolban már kevésbé. További jó tulajdonsága, hogy enyhén oldódik vízben is, ami a disszociáció hatására bekövetkező $\text{Cl}^-/\text{H}_2\text{O}$ ligandumcserével magyarázható [24].

A $[\text{RuCl}_2(\text{emim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})]$ (4) karbénkomplexet több spektroszkópiás módszerrel vizsgáltam és bizonyítottam a kialakuló részecske szerkezetét. A kialakult Ru(II)- karbén C kötésre az egyik legjellemzőbb bizonyíték, hogy a komplex ¹³C-NMR spektrumában 173,8 ppm kémiai eltolódás értéknél karbén szinglet jelet azonosítottam. Ez az érték megfelel a karbén szénatomokra jellemző kémiai eltolódás értékeknek. Az irodalomban található karbén vegyületek karbén jeleinek eltolódás értékei általában 160-210 ppm között találhatók.

A komplex metanolos oldatának ESI-MS spektrumában 381,065 m/z értéknél egy kloridion távozásával kialakuló molekulaion csúcsot detektáltam ($[\text{M}-\text{Cl}]^+$, számolt: 381,067). Mivel a természetes ruténium 7 stabil izotóppal rendelkezik, ezáltal a spektrumban sok csúcsból álló izotópcsúcs-mintázat jelent meg, ami jellemzője a ruténium vegyületeknek. A komplex szimulált és a mért izotópeloszlása teljesen megegyezik (13. ábra).



13. ábra A $[\text{RuCl}_2(\text{emim})(\eta^6\text{-p-cimol})]$ (**4**) komplex ESI-MS spektrumában a mért (felső) és számított (alsó) izotópeloszlás

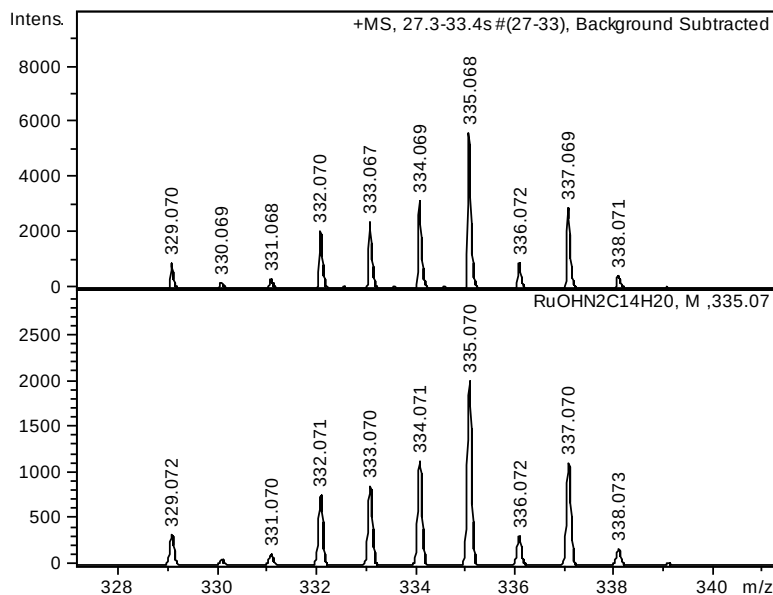
Az előállított komplex elemanalízis adatai szintén megegyeznek az összetétel alapján számolt értékekkel (3.2.5. alfejezet), ami bizonyítja, hogy valóban a várt összetételű vegyületet sikerült előállítani és a komplex nem tartalmaz szennyeződést sem.

A karbénkomplexből megfelelő minőségű egykristály diklórmetános oldatból nyerhető hexán rétegzésével történő kristálynövesztéssel. Az így kapott egykristály röntgenszerkezete a 21. ábrán látható. A komplex spektroszkópai és röntgenszerkezeti adatai alapján elmondható, hogy a $[\text{RuCl}_2(\text{emim})(\eta^6\text{-p-cimol})]$ (**4**) komplex háromlábú zongoraszék típusú szerkezettel rendelkezik, amelyet a komplex „kalapja” az arén gyűrű és a Ru(II)-ion körül lévő 3 koordinációs hely határoz meg. A $[\text{RuCl}_2(\text{emim})(\eta^6\text{-p-cimol})]$ (**4**) komplex röntgenszerkezetének tárgyalását a 4.1.2.1. alfejezetben fejtem ki részletesen.

További két új, az irodalomban még nem ismert karbénvegyületet szintetizáltam analóg módon a $[\text{RuCl}_2(\text{emim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})]$ (4) komplex előállításánál leírtakhoz. A $[\text{RuCl}_2(\text{bmim})(\eta^6\text{-benzol})]$ (5) és $[\text{RuCl}_2(\text{emim})(\eta^6\text{-benzol})]$ (6) komplexeket $[\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-benzol})\}_2]$ (2) dimerből és ezüst-biszkarbén vegyületekből állítottam elő. Az előállított komplexek szerkezetét és összetételét szintén igazoltam spektroszkópiai (^1H , ^{13}C -NMR; ESI-MS) és egyéb módszerek (elemanalízis, röntgenkristallográfia) segítségével.

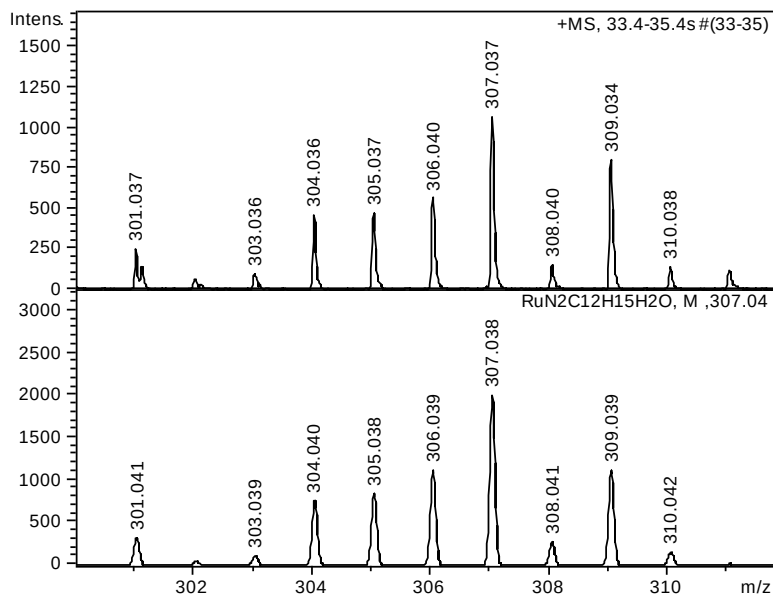
Mindkét komplex ^{13}C -NMR spektrumában azonosítottam az átmenetifém-karbén szénatomhoz tartozó kémiai eltolódás értékeket. Míg a $[\text{RuCl}_2(\text{bmim})(\eta^6\text{-benzol})]$ (5) ^{13}C NMR spektrumában 171,2 ppm-nél, a $[\text{RuCl}_2(\text{emim})(\eta^6\text{-benzol})]$ (6) esetében 171,3 ppm kémiai eltolódás értéknél jelent meg a karbén jele. Mindkét komplex elemanalízis értékei megegyeznek az elméletileg számított értékekkel (3.2.6. és 3.2.7. alfejezetek).

Az 5 ESI-MS spektrumában a mért és a szimulált izotópeeloszlás teljesen megegyező és a ruténium atomra jellemző izotópcsúcs-mintázatot követi. Az egy kloridion távozásával kialakuló molekulaiont m/z 353,036 értéknél $[\text{M}-\text{Cl}]^+$, számolt: 353,035); a két kloridion és egy hidrogénatom távozásával kialakuló ion m/z 317,056 értéknél $[\text{M}-2\text{Cl}-\text{H}]^+$, számolt: 317,059) és a 335,068 m/z értékű ionokat detektáltam $[\text{M}-2\text{Cl}+\text{OH}]^+$, számolt: 335,070). A $[\text{RuCl}_2(\text{bmim})(\eta^6\text{-benzol})]$ (5) vegyületről felvett ESI-tömegspektrometriás spektrum a következő ábrán látható:



14. ábra A $[\text{RuCl}_2(\text{bmim})(\eta^6\text{-benzol})]$ (**5**) komplex ESI-MS spektrumában a $[\text{M}-2\text{Cl}+\text{OH}]^+$ molekulaionhoz tartozó mért (felső) és számított (alsó) izotópeloszlás

A **6** komplex metanolos oldatának MS spektrumában rendre ugyanazok a molekulaionok jelentek meg. Egy csúcs m/z 325,005 értéknél ($[\text{M}-\text{Cl}]^+$, számolt: 325,004); egy 289,024 értéknél ($[\text{M}-2\text{Cl}-\text{H}]^+$, számolt: 289,028) és egy 307,037 m/z értéknél ($[\text{M}-2\text{Cl}+\text{OH}]^+$, számolt: 307,038).

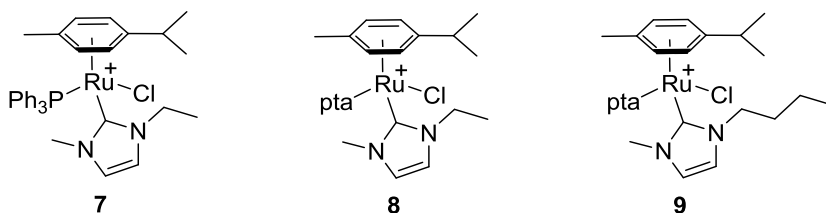


15. ábra A $[\text{RuCl}_2(\text{emim})(\eta^6\text{-benzol})]$ (**6**) komplex ESI-MS spektrumában a $[\text{M}-2\text{Cl}+\text{OH}]^+$ molekulaionhoz tartozó mért (felső) és számított (alsó) izotóposzlás

Az előállított $[\text{RuCl}_2(\text{bmim})(\eta^6\text{-benzol})]$ (**5**) ORTEP diagramja az 22. ábrán; a $[\text{RuCl}_2(\text{emim})(\eta^6\text{-benzol})]$ (**6**) komplexé pedig az 23. ábrán láthatóak. Ezek értékelését részletesen a 4.1.2.1. alfejezetben tárgyalom.

4.1.1. A $[\text{RuCl}(\text{NHC})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})(\text{PR}_3)]$ komplexek előállítása és jellemzése

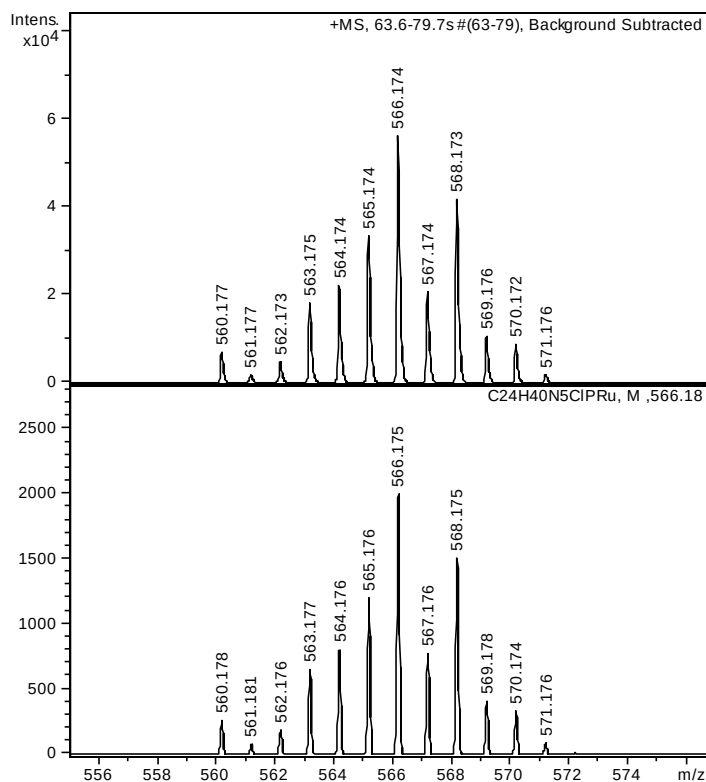
Az irodalomban már korábban beszámoltak arról [24], hogy a $[\text{RuCl}_2(\text{bmim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})]$ (**3**) komplex egyik klorid ligandumja könnyen disszociál és szubsztitúciós reakcióban akva vagy foszfin típusú ligandumra lecserélhető. Ezt a megállapítást használtam fel ahhoz, hogy három, az irodalomban még nem ismert, vegyes ligandumú $[\text{RuCl}(\text{NHC})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})(\text{PR}_3)]$ (**7-9**; NHC: bmim vagy emim; PR_3 : PPh_3 vagy pta) összetételű vegyületeket állítsak elő (16. ábra).



16. ábra Az új, $[\text{RuCl}(\text{NHC})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})(\text{PR}_3)]$ komplexek szerkezeti képlete

A $[\text{RuCl}(\text{bmim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})(\text{pta})]\text{Cl}$ (**9**) vegyület narancssárga színű por, amely jól oldódik toluolban, acetonban, dimetil-szulfoxidban és vízben, metanolban kevésbé. Az előállított termék szerkezetét és tisztaságát elemanalízissel, ESI-MS technikával, ^1H -, ^{13}C , és ^{31}P - NMR módszerekkel vizsgáltam.

A **9** vegyület metanolban felvett ESI-MS spektrumában több olyan csúcs is megjelenik, amelyik egyértelműen ruténiumot tartalmaz. Ezek mennyiségéről és összetételéről elég nehéz információt mondani, de mindegyik izotópeloszlása megfelel az egy ruténium tartalomnak. Az egy klorid ligandum leszakadásával kialakuló molekulaion m/z 566,174 ($[\text{M}-\text{Cl}]^+$, számolt: 566,175) értéknél és a klorid és pta ligandumok leszakadásával 409,095 ($[\text{M}-\text{Cl}-\text{pta}]^+$, számolt 409,098) keletkező molekulaionok csúcsai is megjelenik a tömegspektrumban. A 566,174 m/z értékű csúcshoz tartozó összetétel esetén a mért és a szimulált tömegspektrum látható a következő ábrán:



17. ábra A $[\text{RuCl}(\text{bmim})(\eta^6\text{-p-cimol})(\text{pta})]\text{Cl}$ (**9**) komplex ESI-MS spektruma (mért (felül) és a szimulált (alul) tömegspektrum)

A szilárd anyag elemanalízis értékei jelentősen eltérnek az összetétel alapján számolt értéktől. A pontosabb elemanalízis értékekkel rendelkező minták előállítására irányuló erőfeszítéseim (több, függetlenül előállított minta analízise, kromatográfias tisztítás, tisztítás kristályosítással, előállítási feltételek módosítása) minden igyekezetem ellenére sikertelenek voltak, ezért a termék összetételét az NMR és ESI-MS analízisek eredményei alapján határoztuk meg.

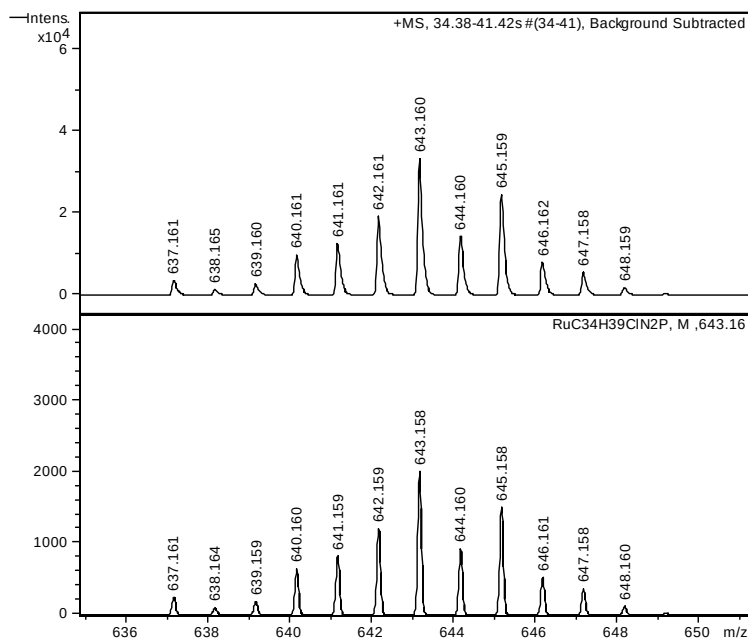
A komplex DMSO-d_6 deuterált oldószerben felvett $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektrumában 3 szingulett jelet azonosítottam, δ -35,54; -37,55; -38,50 ppm kémiai eltolódásoknál. Az NMR mintához $[\text{RuCl}_2(\text{pta})(\eta^6\text{-p-cimol})]$ komplexet adva a -35,54 ppm kémiai eltolódás értéknél lévő csúcs intenzitása megnőtt, amely azt mutatja, hogy

a szintézis során a $[\text{RuCl}_2(\text{bmim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})]$ komplexben lévő bmim ligandum egy része pta ligandumra cserélődött.

Szilikagélen történő oszlopkromatográfiás elválasztást követően (eluens: metanol:triethylamin = 1:1) egy barna ragacsos anyaghoz jutottam, amelyből sajnos nem sikerült szilárd anyagot kinyernem. Erről az anyagról sikerült felvennem viszont egy ^{31}P NMR spektrumot, amelyben két szinglett jel volt látható. ^{31}P NMR (oldószer: 0,1 M KCl- D_2O , 298 K) δ/ppm : δ -36,21 és -36,93 (a csúcsok intenzitás aránya: 8/2). Ellentétben az izolált termék spektroszkópia adataival, abban az esetben, ha $[\text{RuCl}_2(\text{bmim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})]$ komplexet és pta ligandumot feloldottam vízben, majd ezt követően 30 percen keresztül 60°C hőmérsékleten melegítettem az oldatot, ennek az oldatnak a ^{31}P NMR spektrumában -36,93 ppm és -37,53 ppm (H_2O) kémiai eltolódás értékeknél 2 szinglett volt látható (a csúcsok intenzitás aránya: 8/2). A reakcióelegy ebben az esetben csak 4% átalakulatlan $[\text{RuCl}_2(\text{pta})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})]$ -t tartalmazott. Ezek az eredmények vezettek minket arra az elhatározásra, hogy a hidrodehalogénezési reakciókhoz alkalmazott katalizátorokat *in situ* állítsuk elő a reakcióelegyben a $[\text{RuCl}_2(\text{bmim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})]$ komplex és a megfelelő tercier foszfin ligandum felhasználásával.

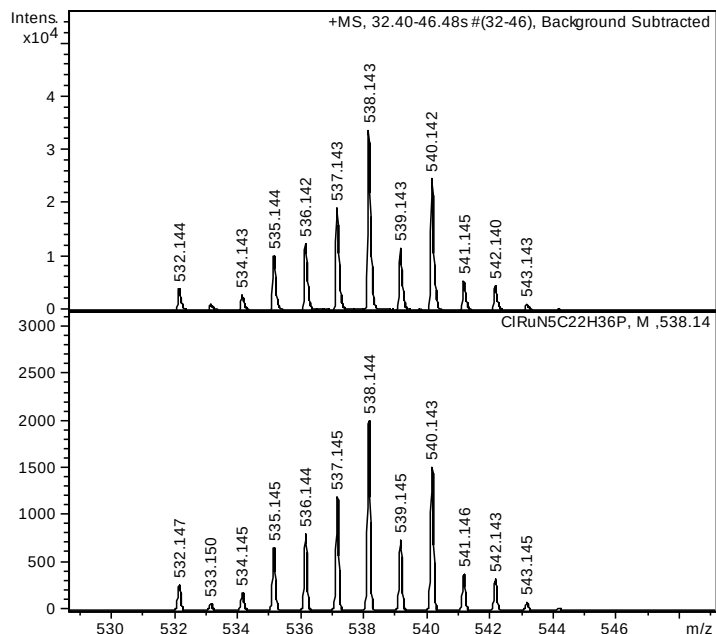
A $[\text{RuCl}(\text{emim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ (**7**) és $[\text{RuCl}(\text{emim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})(\text{pta})]\text{Cl}$ (**8**) komplexeket a $[\text{RuCl}(\text{bmim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})(\text{pta})]\text{Cl}$ (**9**) mintájára $[\text{RuCl}_2(\text{emim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})]$ komplex szubsztitúciós reakciójában állítottam elő trifenilfoszfin és pta tercier foszfinok segítségével.

A **7** vegyület metanolban készített oldatának ESI-MS spektrumában az egy klorid ligandum távozásával létrejövő m/z 643,160 ($[\text{M}]^+$, számított 643,158) molekulaion egyértelműen jelzi a feltételezett szerkezetű részecske jelenlétét. Az ehhez a csúcshoz tartozó szimulált és mért spektrum látható a 18. ábrán, a csúcs a ruténiumra jellemző mintázatot követi.



18. ábra A $[\text{RuCl}(\text{emim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ (**7**) $[\text{M}]^+$ molekulaionjához tartozó mért (felül) és a szimulált (alul) tömegspektrum

A **8** vegyület metanolban készített oldatának ESI-MS spektrumában szintén megjelent az $[\text{M}]^+$ molekulaion (m/z 538,143 ($[\text{M}]^+$, számolt. 538,144), amely szintén jelzi a feltételezett szerkezet kialakulását (19. ábra).



19. ábra A $[\text{RuCl}(\text{emim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})(\text{pta})]\text{Cl}$ (**8**) mért (felül) és a szimulált (alul) ESI-MS spektruma

Hasonlóan a $[\text{RuCl}(\text{bmim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})(\text{pta})]\text{Cl}$ (**9**) komplexnél tapasztaltakhoz sajnos a komplexek elemanalízis értékeiben jelentős különbségek mutatkoztak a szerkezet alapján számolt és mért értékek között. A **7** és **8** komplexek esetében is konzisztensen kisebb C% értékeket kaptam a várt értékeknél (**8** esetében a N% is kisebb volt).

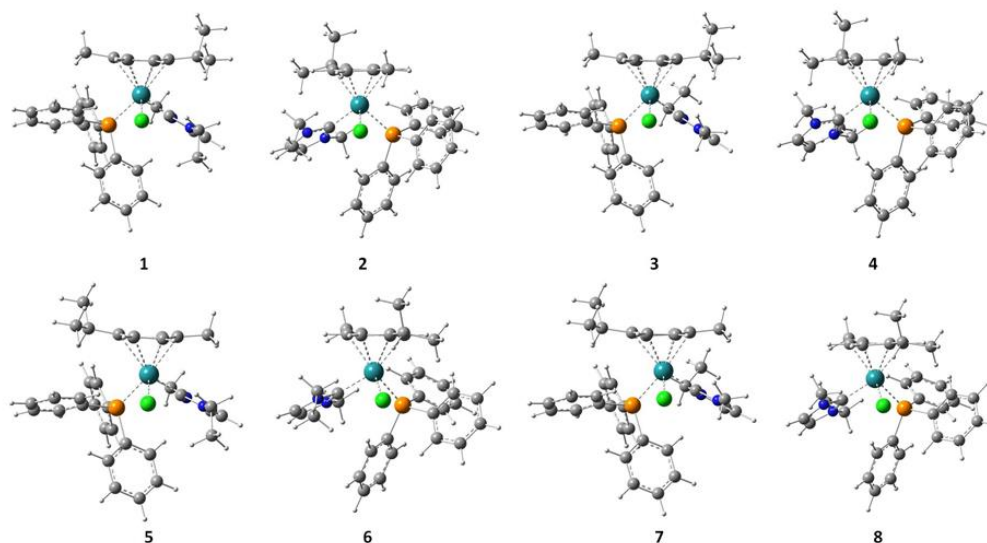
Ellentétben a **4**, **5**, és **6** komplexekkel, a foszfin-tartalmú **7** és **8** komplexek kristályosítása sokkal nehezebb feladatnak bizonyult. A $[\text{RuCl}(\text{emim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})(\text{PR}_3)]\text{Cl}$ általános szerkezettel felírt komplexek röntgenszerkezeteinek tárgyalását a 4.1.2.2. alfejezetben fejtem ki részletesen. Azonban annyi elmondható, hogy mindkét komplex röntgenszerkezete bizonyítja, hogy valóban a kívánt összetételű komplexeket sikerült előállítanom. Ezek ismeretében a két komplex összetétele és szerkezete alapvetően a spektroszkópiás és röntgendiffrakciós mérések eredményei alapján történtek.

A $[\text{RuCl}(\text{bmim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})(\text{pta})]\text{Cl}$ (**9**) komplexnél tapasztalt korábbi megfigyeléseimhez hasonlóan **7** és **8** komplexek ^{31}P NMR spektrumában két fő rezonanciajelet detektáltam CD_2Cl_2 oldószerben. Az egyes rezonanciajelek **7** esetében $\delta = 31,94$ és $32,94$ ppm kémiai eltolódásoknál, míg **8** esetében $\delta = -36,71$ és $-36,90$ ppm-nél voltak láthatóak. A **8** ^{31}P NMR spektrumában található kisebb intenzitású jel ($\delta = -35,74$ ppm) a $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})(\text{pta})]$ komplexhez rendelhető, feltételezzük, hogy a **4** komplexben lévő emim ligandum pta ligandumra cserélődik a szintézis során. Hasonló megfigyelést tapasztaltunk a $[\text{RuCl}_2(\text{bmim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})]$ **3** és pta reakciójával előállított $[\text{RuCl}(\text{bmim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})(\text{pta})]\text{Cl}$ előállításakor is. A **7** és **8** ^{31}P NMR spektrumában lévő két jel több deuterált oldószerben is (CDCl_3 , DMSO, D_2O) megjelenik és a relatív intenzitásuk nem változnak jelentősen a hőmérséklet vagy KCl hozzáadásával (D_2O). Ezáltal valószínűtlen a ligandumok mobilis disszociációs egyensúlyának jelenléte. Mindazonáltal a komplexek zsúfolt koordinációs szférájának következtében izomer szerkezetek jelenlétét feltételezzük az oldatban, aminek lehetőségét elméleti számításokkal kívántuk alátámasztani.

4.1.1.1. A $[\text{RuCl}(\text{emim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})(\text{PPh}_3)]^+$ oldatában jelenlévő lehetséges izomereinek vizsgálata DFT számításokkal

Abból a célból, hogy bizonyítani tudjuk a $[\text{RuCl}(\text{emim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ komplex (**7**) oldatában jelenlévő lehetséges szerkezeti izomerek jelenlétét, DFT (sűrűség funkcionál elmélet) számításokat végeztünk. A számítások segítségével a $[\text{RuCl}(\text{emim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})(\text{PPh}_3)]^+$ komplex ion (megfelel **7**-nek) különböző szerkezeteinek energia értékeit hasonlítottuk össze.

A számítások során négy különböző hatást vizsgáltunk: a *p*-cimol gyűrű és a karbén rész irányultságát, valamint a karbén etilcsoportjának és a *p*-cimol propilcsoportjának rotációját is. A metil és etil csoportok között szterikus okok miatt kialakuló taszítás fontos szerepet játszik a komplex lehetséges izomereinek relatív stabilitásában.



20. ábra $[\text{RuCl}(\text{emim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})(\text{PPh}_3)]^+$ (7) lehetséges izomereinek optimalizált szerkezetei

A számítások eredményei alapján a komplex $p\text{-cimol}$ ligandumának négy orientációja, míg a karbén ligandumnak két lehetséges orientációja valósulhat meg, ami összesen nyolc lehetséges izomer jelenlétét eredményezheti (20. ábra). A karbén molekuláris rotációját a $p\text{-cimol}$ gyűrű szterikusan gátolja. Ezenfelül a $p\text{-cimol}$ ligandum rész rotációja is részlegesen blokkolódik a PPh_3 ligandum nagy térkitöltése miatt, ezáltal a $p\text{-cimol}$ rész csak 90 fokos szögben képes elfordulásra. Ezen gátolt rotációk okozta szterikus indokok enantiomer formák létezésének jelenlétét bizonyítják az oldatban, ami négy enantiomer párnak felel meg (izomer 1 és 2, 3 és 4, 5 és 6, 7 és 8). A karbén etil csoportja és a $p\text{-cimol}$ os gyűrű 2-propil csoportja szintén képes a rotációra, ám azok egymásba alakulhatnak, ezért ugyan a lehetséges izomerek száma 32-re növekszik, de a 4 egymásba szabadon átalakulható izomer energiáját energia-intervallumként adom meg a 8 azonosított izomer esetén (1. táblázat).

1. táblázat A lehetséges izomerek relatív energia értékei (kJ/mol) és a Boltzmann eloszlásból számolt valószínűségei

Izomer	P atom Mulliken töltése	B3LYP/CRENBL/ 6-31G* geometria optimalizálás	B3LYP/CRENBL/ 6-311+G** “single point” számítás		M06/CRENBL/ 6-311+G** “single point” számítás	
		<i>E</i> (kJ/mol)	<i>E</i> (kJ/mol)	valószínűség (%)	<i>E</i> (kJ/mol)	valószínűség (%)
1	0,6578	0,0-6,2	0,0	30	0,0	39
2	0,6325	2,3-6,6	1,1	19	0,5	32
3	0,6598	3,0-6,9	3,0	9	6,4	3
4	0,6332	4,9-8,4	4,4	5	4,5	6
5	0,6528	3,7-11,9	4,0	6	2,8	13
6	0,6367	0,8-5,7	0,6	24	4,8	6
7	0,6344	3,7-7,5	4,3	5	9,8	<1
8	0,6575	6,6-12,6	6,9	2	8,8	1

Az izomerek legstabilisabb konformereinek energiáit ún. „single point” számításokkal (energia számítás az optimált geometriára) pontosítottuk. Az M06 számítások eredményei alapján a 7 és 8 izomer jelenléte nem kedvezményezett, a valószínűségük a kísérletesen megfigyelhető szint alatt van. Ez az izomerek szterikus tulajdonságaiból ered, konkrétan az etil-; izopropil-; és fenil csoportok között létrejövő nagy taszításból. Számításaink alapján a 3 és 4 izomerek jelenléte szintén valószínűtlen. A B3LYP és M06 „single point” számítások együttesen is azt mutatják, hogy a legnagyobb valószínűsége az 1 és 2 izomer keverék jelenlétének van az oldatban. Emellett az 5/6 izomerpárból az 5 izomer nagyobb valószínűségét jelzik az M06 számítások eredményei, míg a 6 izomerét a B3LYP funkcionálok eredményei.

Összefoglalva elmondható, hogy ezen elméleti számítások eredményei rávilágítottak arra a tényre, hogy az $[(\eta^6\text{-arén})\text{Ru}(\text{NHC})(\text{PR}_3)]^{2+}$ szerkezetű komplexek oldataiban különböző koncentrációkban szerkezeti izomerek lehetnek jelen. Konkrétan az általunk vizsgált $[\text{RuCl}(\text{emim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})(\text{PPh}_3)]^+$ összetételű komplex oldatában legvalószínűbb az 1 és 2 részecske előfordulása.

4.1.2. Új Ru(II)-NHC komplexek szerkezetének vizsgálata röntgenkristallográfiával

A dolgozatban tárgyalt új, $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\eta^6\text{-arén})]$ (**4-6**; NHC=bmim vagy emim; arén=benzol vagy *p*-cimol) komplexek és $[\text{RuCl}(\text{emim})(\eta^6\text{-p-cimol})(\text{PR}_3)]\text{Cl}$ (**7**, **8**; $\text{PR}_3 = \text{PPh}_3$ vagy pta) vegyületek szerkezetének meghatározására röntgendiffrakciós analízist végeztünk. Az analízisre alkalmas egykristályok előállításának módja az egyes vegyületek előállításánál megtalálható a dolgozatban (lásd 3.2. Előállított Ru(II)-vegyületek fejezet). Röntgendiffrakciós mérésekre alkalmas egykristályok növesztéséhez a $[\text{RuCl}(\text{emim})(\eta^6\text{-p-cimol})(\text{PPh}_3)]^+$ vegyület PF_6^- sóját (**7.PF₆**), míg a $[\text{RuCl}(\text{emim})(\eta^6\text{-p-cimol})(\text{pta})]^+$ vegyület BF_4^- sóját (**8.BF₄**) állítottuk elő. A meghatározott komplexek kristálytani adatai és a szerkezeti finomítások eredményei az értekezés Függelék részében (8.1. fejezet) találhatóak.

4.1.2.1. $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-arén})(\text{NHC})]$ komplexek röntgenszerkezete

A három $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-arén})(\text{NHC})]$ komplex közül a $\text{Ru}(\eta^6\text{-p-cimol})$ fragmenst tartalmazó vegyület triklin, míg a $\text{Ru}(\eta^6\text{-benzol})$ részt tartalmazók monoklin kristályrendszerben kristályosodnak. A $[\text{RuCl}_2(\text{emim})(\eta^6\text{-p-cimol})]$ (**4**) vegyület aszimmetrikus egységében kettő, míg a másik két vegyület elemi cellájában egy semleges molekula található. Az általam előállított Ru(II)-félszendvics komplexek a várt háromlábú zongoraszék geometriájúak: a Ru^{2+} -ionhoz koordinálódik az arén, a karbén ligandum és két klorid ion.

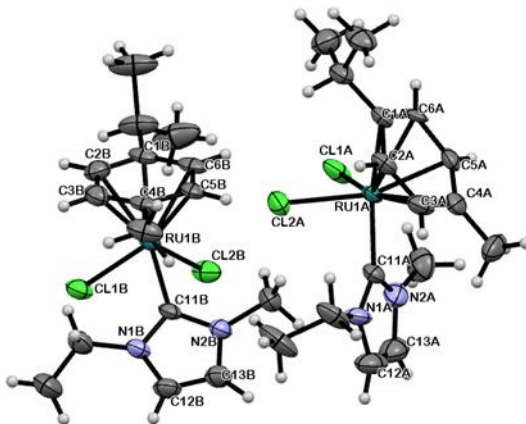
A **4**, **5** és **6** komplexek ORTEP diagramjai az 21-23. ábrán láthatóak a legfontosabb kötéshosszakkal és kötésszögekkel együtt.

Az **5** komplexben a $\text{Ru}-\text{C}_{\text{NHC}}$ kötéstávolság (2,079(2) Å), míg a **6** komplexben ez az érték (2,065(2) Å). Ezek a kötéstávolságok beleesnek az irodalomból ismert

tartományba (2,023-2,142 Å) [147]). Azonban a Ru-C_{NHC} kötéstávolság a *p*-cimolt tartalmazó komplex (4) esetében rövidebb, 2,022(10)Å és 2,015(9)Å (21. ábra).

Hasonló megállapítást tehetünk a Ru-Cl kötések távolságára is. Miközben az irodalomban (arén)RuCl₂-NHC típusú komplexek ezen adatai 2,397-2,481 Å közötti tartományba esnek, a [RuCl₂(emim)(η⁶-*p*-cimol)] (4) vegyület esetében ez az érték szintén rövidebb (2,364-2,391 Å) (21. ábra).

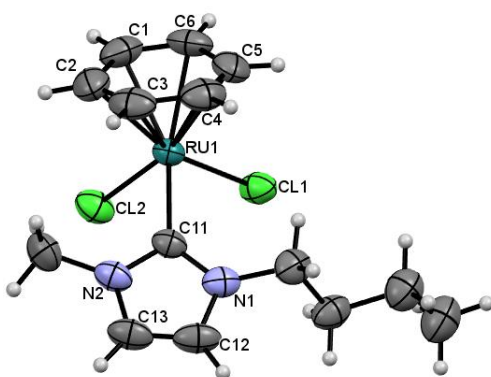
Az imidazolidén gyűrűben lévő C12=C13 távolságok a 4 komplex esetén 1,29(2)Å és 1,312(17)Å, addig az 5 és 6 komplex ezen megfelelő értéke rendre, 1,324(4) Å és 1,318(5) Å. A Ru²⁺-ion és az aromás gyűrű középpontja közötti távolságok az egyes komplexek esetében a következők: 1,663 Å és 1,674 Å (4), 1,690 Å (5) és 1,691 Å (6). Ezek az adatok nem különböznek jelentősen az irodalomban közölt hasonló komplexek C12=C13 és Ru-ar_{középpont} távolság értékeitől [147].



21. ábra A [RuCl₂(emim)(η⁶-*p*-cimol)] (4) komplex ORTEP diagramja
(Az ábrán az ellipszoidok 30%-os valószínűségi szintet jelölnek a nem-hidrogén atomok esetében)

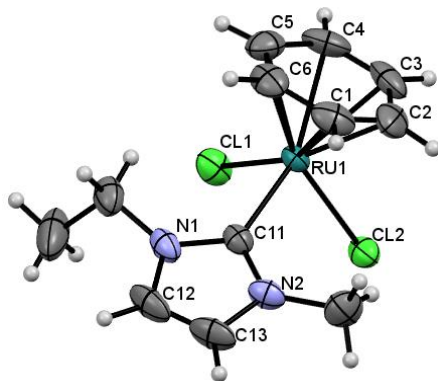
Legfontosabb kötéshosszak [Å] és kötésszögek [fok]: Ru1A-C11A=2,022(10), Ru1B-C11B=2,015(9), Ru1A-Cl1A=2,370(3), Ru1B-Cl1B=2,375(3), Ru1A-Cl2A=2,364(3), Ru1B-Cl2B=2,391(3), C12A-C13A=1,29(2), C12B-C13B=1,312(17), Ru1A-ar_{centroid}=1,63, Ru1B-ar_{középpont}=1,674, Ru1A-C1A=2,222(10), Ru1A-C1B=2,214(10)

Ru1A-C2A=2,115(11) Ru1B-C2B=2,183(11), Ru1A-C3A=2,140(11), Ru1B-C3B=2,153(11), Ru1A-C4A=2,178(11), Ru1B-C4B=2,170(11), Ru1A-C5A=2,128(10), Ru1B-C5B=2,107(10), Ru1A-C6A=2,214(8), Ru1B-C6B=2,162(10); C11A-Ru1A-Cl2A=90,0(3), C11B-Ru1B-Cl1B=89,7(3), C11A-Ru1A-Cl1A= 89,5(3), C11B-Ru1B-Cl2B=88,0(3), Cl2A-Ru1A-Cl1A=83,67(13), Cl1B-Ru1B-Cl2B=85,34(12).



22. ábra A $[\text{RuCl}_2(\text{bmim})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ (5) komplex röntgenszerkezete
(Az ábrán az ellipszoidok 50%-os valószínűségi szintet jelölnek a nem-hidrogén atomok esetében)

Legfontosabb kötéshosszak [$\text{\AA}$] és kötésszögek [fok]: Ru1-C11=2,0775(19), Ru1-Cl1=2,4213(6), Ru1-Cl2=2,4344(8), C12-C13=1,322(4), Ru-ar_{középpont}=1,690, Ru1-C1=2,239(2), Ru1-C2=2,165(2), Ru1-C3=2,161(2), Ru1-C4=2,172(2), Ru1-C5=2,165(2), Ru1-C6=2,258(2); Cl1-Ru1-Cl2=84,40(2), Cl1-Ru1-C11=92,49(6), Cl2-Ru1-C11=87,00(5).



23. ábra A $[\text{RuCl}_2(\text{emim})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ (**6**) komplex ORTEP diagramja
(Az ábrán az ellipszoidok 50%-os valószínűségi szintet jelölnek a nem-hidrogén atomok esetében)

Legfontosabb kötéshosszak [Å] és kötésszögek [fok]: Ru1-C11=2,065(2), Ru1-C11=2,4173(7), Ru1-Cl2=2,4270(7), C12-C13=1,318(5), Ru–ar_{középpont}=1,691, Ru1-C1=2,161(2), Ru1-C2=2,161(2), Ru1-C3=2,242(2), Ru1-C4=2,254(3), Ru1-C5=2,168(3), Ru1-C6=2,174(3); Cl1-Ru1-Cl2=84,31(2), Cl1-Ru1-C11=90,61(7), Cl2-Ru1-C11=89,60(7).

4.1.2.2. $[\text{RuCl}(\text{emim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})(\text{PR}_3)]^+$ komplexek röntgenszerkezete

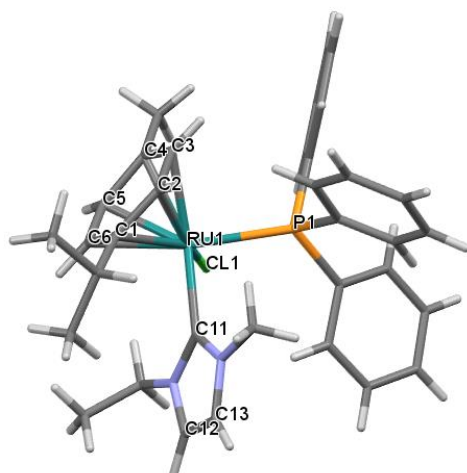
Mind a $[\text{RuCl}(\text{emim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})(\text{PPh}_3)]^+$ (**7**), mind a $[\text{RuCl}(\text{emim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})(\text{pta})]^+$ (**8**) komplex királis a központi fématomon, mindazonáltal királis környezet hiányában racém keverékként kristályosodnak. A $[\text{RuCl}(\text{emim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$ (**7.PF₆**) vegyület triklin kristályrendszerben kristályosodik, melynek elemi cellájában a komplex kationok mellett PF_6^- ionok foglalnak helyet. A vegyület háromlábú zongoraszék geometriájú (24. ábra).

Az irodalomban előzőleg csak két olyan Ru(II)-arén-NHC félszendvics komplex molekulaszervezetéről számoltak be, melyben az NHC ligandum mellett foszfin is koordinál a fémhez. A $[\text{RuCl}(\text{Bn}_2\text{-bimy})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$ és

$[\text{RuCl}(\text{}^i\text{Pr-Bn-bimy})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$ komplexekben (bimy=benzimidazol-2-ilidén) a Ru-P kötéstávolságok rendre 2,3860(10) Å és 2,3812(13) Å értékek [148].

A **7** komplexben a Ru-P távolság nagyon közel van ehhez az értékhez: 2,3885(11) Å. Ezzel szemben ez a távolság a $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})(\text{PPh}_3)]$ komplexben 2,3438(6) Å [149]. Mindeközben az átlagos Ru-P távolság $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-arén})(\text{PR}_3)]$ (R=alkil vagy aril csoport) összetételű félszendvics típusú komplexek esetében 2,235 Å értékű [147].

A Ru- C_{NHC} kötéstávolság a **7** komplexben 2,086(5), amely érték nagyon közeli a $[\text{RuCl}(\text{Bn}_2\text{-bimy})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$ és $[\text{RuCl}(\text{}^i\text{Pr-Bn-bimy})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$ komplexek megfelelő értékeihez (2,076(4) Å és 2,091(5) Å). Ezek az értékek benne vannak a 2,023 Å – 2,142 Å közötti tartományban, amelyeket más $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-arén})(\text{NHC})]$ komplexek esetében a Ru- C_{NHC} távolságok értékeire megadtak [147]. Ugyanez mondható el a Ru-Cl kötéstávolságokról is. Ez a távolság 2,4007(11) Å a **7** komplex esetén, ami rövidebb a $[\text{RuCl}(\text{}^i\text{Pr-Bn-bimy})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$ esetén közölt értéktől, de hosszabb mint a $[\text{RuCl}(\text{Bn}_2\text{-bimy})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$ komplex megfelelő távolsága. Ez a távolság szintén beleesik más $[\text{Ru}(\text{NHC})(\text{arén})]^+$ komplexek esetén a Ru-Cl távolságokra megadott 2,383 - 2,531 Å tartományba.

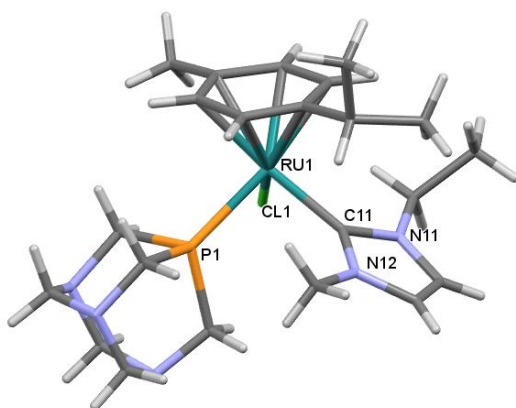


24. ábra $[\text{RuCl}(\text{emim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})(\text{PPh}_3)]^+$ szerkezetének pálcikás modellje (7. PF_6^- ; az aniont az áttekinthetőség érdekében nem tüntettük fel; a komplex ORTEP diagramja a Függelékben megtalálható).

Legfontosabb kötőhosszak [Å] és kötésszögek [fok]: Ru1-C11=2,086(5), Ru1-Cl1=2,4007(11), Ru1-P1=2,3885(11), C12-C13=1,322(15) Ru-ar_{középpont}=1,691, Ru1-C1=2,272(4), Ru1-C2=2,229(4), Ru1-C3=2,231(4), Ru1-C4=2,285(4), Ru1-C5=2,208(5), Ru1-C6=2,245(5); Cl1-Ru1-P1=94,0(2), Cl1-Ru1-C11=91,29(15), P1-Ru1-Cl1=79,18(4).

Minden igyekezetünk ellenére a $[\text{RuCl}(\text{emim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})(\text{pta})\text{Cl}]$ (**8**) komplexből nem sikerült röntgenkristallográfiás mérésre alkalmas egykristályt növesztenünk. Sikerral jártunk abban az esetben viszont, ha a klorid-ionokat BF_4^- -ionokra cseréltük (**8**. BF_4). A **8**. BF_4 komplex röntgenszerkezetének adatai és a szerkezeti finomítás eredményei a Függelékben megtalálhatók (F2. táblázat). A vegyület monoklin kristályrendszerben kristályosodik (P21/c tércsoport). Az elemi cella aszimmetrikus egységében a komplex kation és egy torzult BF_4^- ion található (25. ábra). Sajnos a szerkezet hibája finomítás után is 13 % maradt, így a kötésszökeket és kötéstávolságokat nem elemezhetjük/értékelhetjük. Elmondható azonban, hogy még így is a szerkezeti adatok alátámasztják más spektroszkópai módszerek eredményeit

és megállapítható, hogy valóban a kívánt szerkezetű komplexet sikerült előállítani a szintézis során.

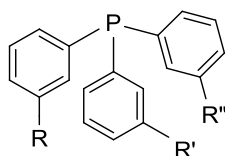


25. ábra [RuCl(emim)(η⁶-p-cimol)(pta)]⁺ szerkezetének pálcikás modellje (**8.BF₄**)
(a rendezetlen BF₄⁻ -ionokat nem tüntettük fel.)

4.2. Vízoldható Ru(II)-NHC komplex katalizátorok alkalmazása hidrodehalogénezési reakciókban

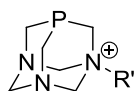
Fő célom volt olyan Ru(II) tartalmú katalizátorok tanulmányozása hidrodehalogénezési reakciókban, amelyek alkalmasak lehetnek halogénatomot tartalmazó szerves anyagok katalitikus redukciós módszerrel való lebontására.

Doktori munkám során több vízoldható $[\text{RuCl}(\text{NHC})(\text{L})(\eta^6\text{-arén})]$ komplexet állítottam elő (NHC = bmim = 1-butil-3-metil-imidazol-2-ilidén; L = tercier foszfin, mint például mtppts, mtppts, pta, pta-Me és pta-Bn; $\eta^6\text{-arén} = \eta^6\text{-p-cimol}$).



mtppts: $\text{R}=\text{R}'=\text{R}''=\text{SO}_3^-$

mtppts: $\text{R}=\text{SO}_3^-$, $\text{R}'=\text{R}''=\text{H}$



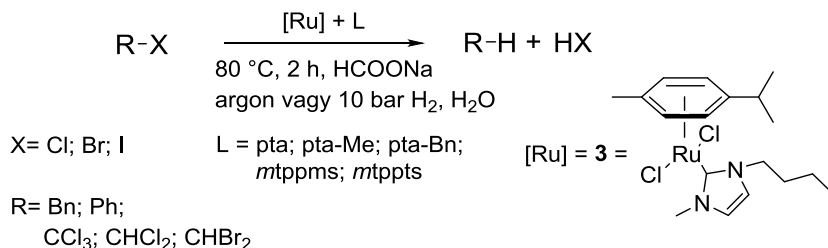
pta: $\text{R}' = -$

pta-Me: $\text{R}' = -\text{CH}_3$

pta-Bn: $\text{R}' = -\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$

26. ábra Az alkalmazott vízoldható tercier foszfin ligandumok

Ezeket a komplexeket sikeresen alkalmaztam szerves halogénvegyületek hidrodehalogénezésére vizes közegben, szerves oldószer vagy bármiféle adalékanyag hozzáadása nélkül (27. ábra). Előzőleg az irodalomban nem alkalmaztak hasonló félszendvics Ru(II)-NHC komplexeket C-X (X = halogén) kötés katalitikus hidrogenolízisére víz, mint oldószer használatával. Céljaim között szerepelt a hidrodehalogénezés katalitikus ciklusának feltérképezése, az egyes lépések során kialakuló intermedierek kimutatása is.



27. ábra A hidrodehalogénezés általános reakciósémája

Korábbról ismert [24], hogy a $[\text{RuCl}_2(\text{bmim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})]$ komplex klorid ligandumja vizes oldatokban könnyen disszociál, amikor is a $[\text{RuCl}(\text{H}_2\text{O})(\text{bmim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})]^+$ részecske képződik, amely részecskében lévő H_2O könnyen foszfin ligandumra cserélhető. A hidrodehalogénezéshez használt $[\text{RuCl}(\text{bmim})(\text{L})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})]$ katalizátorokat ezáltal *in situ* a $[\text{RuCl}_2(\text{bmim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})]$ komplex és a megfelelő vízzeloldható, tercier foszfin ligandum hozzáadásával nyertem (27. ábra). Az egyes katalizátorok katalitikus aktivitását a kloroform hidrodehalogénezésében a 2. táblázat tartalmazza.

2. táblázat CHCl_3 hidrodehalogénezése – Ru(II)-NHC és Ru(II)-NHC -foszfin típusú komplexek katalitikus aktivitásának összehasonlítása Na-formiáttal vízben.

	L	Konverzió (%)	TOF (h^{-1})
1 ^{a, b}	pta	0	0
2	-	17,2	8,5
3 ^a	pta	19,6	9,8
4 ^a	pta-Bn	13,9	6,9
5	pta-Me	7,6	3,8
6	mtppps	25,8	12,9
7	mtppts	11,7	5,8

Reakciókörülmények: 1,0 mmol CHCl_3 ; 2,0 mmol HCOONa ; 0,01 mmol $[\text{RuCl}_2(\text{bmim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})]$ (**3**); 0,01 mmol L; oldószer = 1 ml H_2O ; $P(\text{H}_2) = 10$ bar; $T = 80$ °C; $t = 2$ óra. ^a argon atmoszféra (1 bar); ^b **3** nélkül

Amint a táblázat mutatja a $[\text{RuCl}_2(\text{bmim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})]$ (**3**) képes önmagában katalizálni a kloroform hidrodehalogénezését diklórmétánná és 2 óra reakcióidő alatt

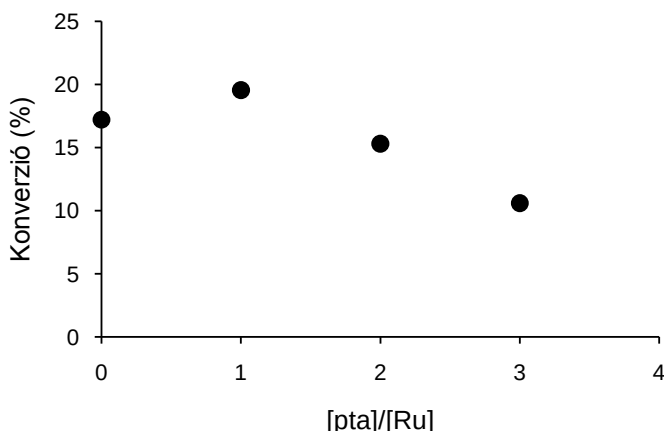
80 °C hőmérsékleten 17 %-os konverzió volt elérhető. A katalitikus aktivitást növelte pta vagy mtpmps ligandum hozzáadása.

A monoszulfonált trifenilfoszfin (mtpmps) ismert felületaktív anyag [56], ami elősegítheti a tömegtranszportot a katalizátort tartalmazó vizes fázis és a szubsztrátumot tartalmazó szerves fázis között. A töltéssel rendelkező $[\text{RuCl}(\text{bmim})(\text{mtppts})(\eta^6\text{-p-cimol})]^{2-}$, $[\text{RuCl}(\text{bmim})(\text{pta})(\eta^6\text{-p-cimol})]^+$ és $[\text{RuCl}(\text{bmim})(\text{PR}_3)(\eta^6\text{-p-cimol})]^{2+}$ komplexek ($\text{PR}_3 = \text{pta-Bn}$ vagy pta-Me) kisebb katalitikus aktivitást mutattak, mint a $[\text{RuCl}(\text{bmim})(\text{mtpmps})(\eta^6\text{-p-cimol})]$. Általánosságban elmondható, hogy ezeknek a komplexeknek a katalitikus aktivitása jól összevethető az irodalomban szereplő más homogén katalizátorokkal végzett kutatások eredményeivel. Erre egyik példa a Xie és munkatársai által [84] vizsgált $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ komplex, amellyel a katalitikus ciklusszám (TON) 36 óra alatt 19 volt – ami $0,53 \text{ h}^{-1}$ óránkénti katalitikus ciklusszámnak felel meg – CHCl_3 xilolban végzett hidrodehalogénezésében. Marčec és munkatársai benzil klorid dehalogénezésében $4,4 \text{ h}^{-1}$ óránkénti katalitikus ciklusszámot értek el, hidrogénforrásként HCOOLi -t alkalmazva dioxánban, reflux hőmérsékleten [86]. További jó példa a Bényei és munkatársai által bemutatott rendszer, ami rendkívüli hatékonyságot mutatott széntetraklorid és más alifás halogénvegyületek halogénmentesítésére. Na-formiátot és $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtpmps})_2\}_2] + \text{mtpmps}$ katalizátort használva 80°C hőmérsékleten a dehalogéneződés kezdeti szakaszában a TOF értéke 1000 h^{-1} -nek adódott, habár a reakciók a CCl_4 esetében 60%-os konverzió értéknél hirtelen megálltak (az átlagos TOF érték a teljes 3 órás reakcióra nézve még mindig 160 h^{-1}) [85].

A legnagyobb konverzióértéket a mtpmps alkalmazásával sikerült elérnem (25,8% -os konverzió 2 óra reakcióidő mellett), mivel azonban ezen eredmény csak egy későbbi kísérletből született, a legtöbb vizsgálatot a pta ligandummal végeztem. Az *in situ* és a szilárd formában kinyert $[\text{RuCl}(\text{bmim})(\eta^6\text{-p-cimol})(\text{pta})]\text{Cl}$ (9) komplex (3.2.10. alfejezet) katalitikus aktivitását összehasonlítottam a kloroform dehalogénezésében és szinte ugyanazokat a konverzió értékeket tapasztaltam a két reakció esetében. Míg az *in situ* katalizátor esetében 19,6 % -os konverzió értéket

tapasztaltam (2. táblázat, 3. sor), a szilárd formában kinyert katalizátorral 20,2% konverzió értéket értem el 2 óra alatt.

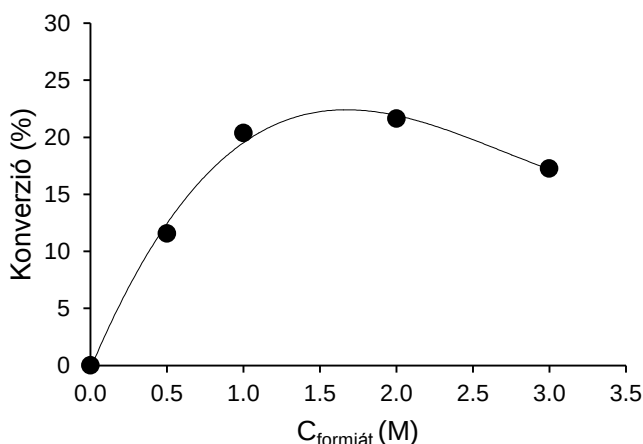
Megállapítottam különböző halogéntartalmú szerves vegyületek hidrodehalogénezésének optimális reakciókörülményeit Na-formiát, mint hidrogénforrás alkalmazásával. A $[pta]/[Ru]$ arány hatását mutatja a konverzió értékekre a 28. ábra. A legmagasabb konverzió értéket a $[pta]/[Ru] = 1/1$ arány mellett tapasztaltam; ez az eredmény is alátámasztja a $[RuCl(bmim)(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})(pta)]^+$ katalitikus részecske kialakulását a reakció során [24].



28. ábra $[pta]/[Ru]$ arány hatása a katalizátor aktivitására a $CHCl_3$ hidrodehalogénezésében

Reakciókörülmények: 1,0 mmol $CHCl_3$; 2,0 mmol $HCOONa$; 0,01 mmol $[RuCl_2(bmim)(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})]$ (3); oldószer = 1 ml H_2O ; argon atmoszféra (1 bar); $T = 80^\circ C$; $t = 2$ óra.

Az optimális reakciókörülmények felderítéséhez a megfelelő $[pta]/[Ru]$ arány meghatározása mellett megvizsgáltam a Na-formiát koncentrációjának (29. ábra); a hőmérséklet változásának (30. ábra) és a reakcióidő változásának hatását (32. ábra) is a kloroform hidrodehalogénezésére. (Az ábrákon látható illesztett vonalak az olvasót segítik, nem konkrét függvények értékeit mutatják.)



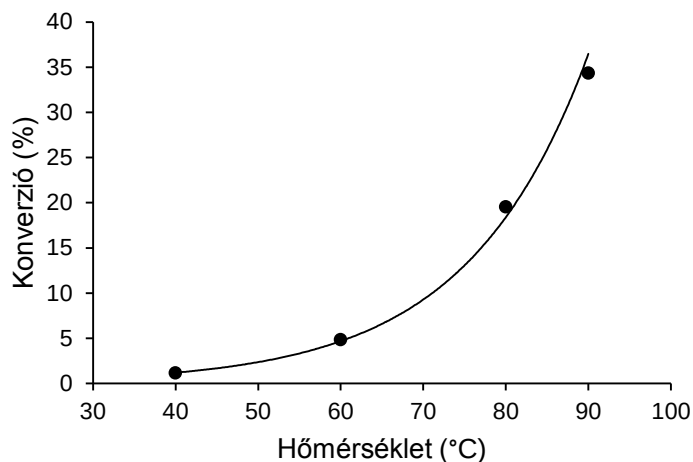
29. ábra A Na-formiát koncentrációjának hatása a katalitikus aktivitásra a CHCl_3 hidrodehalogénezésében

Reakciókörülmények: 1,0 mmol CHCl_3 ; 0,01 mmol $[\text{RuCl}_2(\text{bmim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})]$ (**3**); 0,01 mmol pta; oldószer = 1 ml H_2O ; argon atmoszféra (1 bar); $T = 80^\circ\text{C}$; $t = 2$ óra.

Megállapítottam, hogy Na-formiát nélkül nem megy végbe a hidrodehalogéneződés. A formiát koncentrációjának növelésével a konverzió értékek enyhe maximum görbe szerint változnak, amit csökkenés követ. A legvalószínűbb magyarázata a formiát növelésénél tapasztalt konverzió-csökkenésnek az lehet, hogy a kloroform oldhatósága csökkenhet a tömény formiátos oldatban. A legmagasabb értéket 2 mmol használatkor értem el (21,6 % -os konverzió).

Kísérletet tettem arra, hogy ha a reakcióidőt és a formiát koncentrációt szimultán növelem a konverzió milyen mértékig növelhető. Ezek alapján 6 órás reakcióidő alatt 5 mmol HCOONa alkalmazásával a kloroform 36,4 % -át sikerült diklórmetánná alakítani.

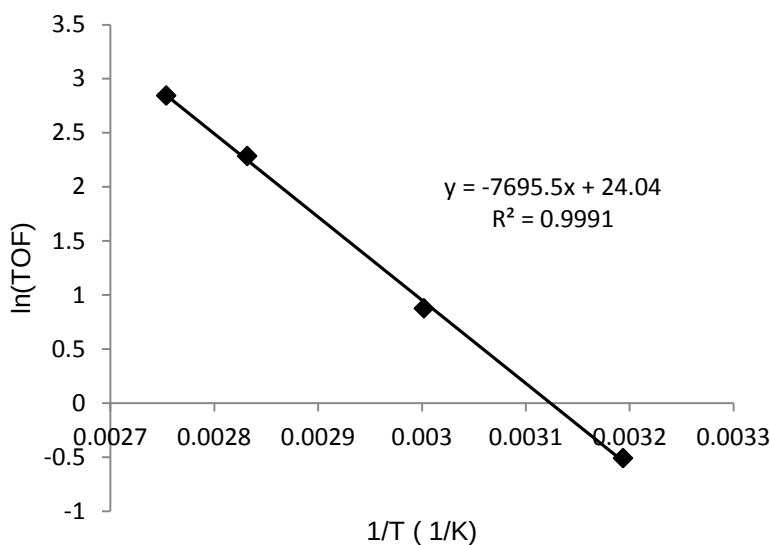
A hőmérséklet változtatásával a konverzió értékek ($t = 2$ óra minden esetben) a vártak megfelelően exponenciálisan változnak. Míg 40°C hőmérsékleten csak 1,2 % konverziót tapasztaltam, addig 90°C hőmérsékleten a szubsztátum 34,3 % -ban alakult terméké (30. ábra).



30. ábra A hőmérséklet hatása a CHCl_3 hidrodehalogénezésére

Reakciókörülmények: 1,0 mmol CHCl_3 ; 0,01 mmol $[\text{RuCl}_2(\text{bmim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})]$ (**3**); 0,01 mmol pta; 2,0 mmol HCOONa ; oldószer = 1 ml H_2O ; argon atmoszféra (1 bar); $t = 2$ óra.

A különböző hőmérsékleteken meghatározott TOF értékek segítségével elvégeztem a hőmérsékletfüggés Arrhenius-féle linearizálását, amely egyenes ($R^2 = 0,999$) alapján a folyamatra jellemző ún. formális aktiválási energiát határoztam meg ($E_a = 64,0$ kJ/mol).



31. ábra A formális aktiválási energia meghatározása Arrhenius-féle módszerrel

Meg kell jegyezni azonban, hogy egy két fázisú rendszerben a teljes kémiai reakció reakciósebességét befolyásolhatja a szubsztrátum/szubsztrátumok és a termék/termékek oldhatóságának változása a két fázisban továbbá az anyagtranszport folyamatok sebessége is (melyek szintén hőmérsékletfüggőek).

Az optimális reakciókörülmények ismeretében különböző alifás és aromás halogéntartalmú vegyületek hidrodehalogénezését vizsgáltam $[\text{RuCl}_2(\text{bmim})(\eta^6\text{-p-cimol})]$ (**3**) + pta katalizátorral.

3. táblázat Alifás és aromás szerves vegyületek hidrodehalogénezése[RuCl(bmim)(η^6 -*p*-cimol)(pta)]⁺ katalizátorral

	Szubsztrátum	t (h)	Atmoszféra	Konverzió (%)	Termékek (%)
1	CCl ₄	2	Ar	29,7	CHCl ₃ (18,0)+CH ₂ Cl ₂ (11,7)
2	CCl ₄	2	H ₂	41,9	CHCl ₃ (29,0)+CH ₂ Cl ₂ (12,9)
3	CHCl ₃	2	Ar	19,6	CH ₂ Cl ₂
4	CHCl ₃	2	H ₂	21,6	CH ₂ Cl ₂
5	CHBr ₃	2	Ar	77,6	CH ₂ Br ₂
6	CHBr ₃	2	H ₂	66,4	CH ₂ Br ₂
7	PhBr	2	Ar	0,7	Benzol
8	PhCl	19	Ar	1,7	Benzol
9	PhBr	19	Ar	7,4	Benzol
10	PhI	19	Ar	26,5	Benzol

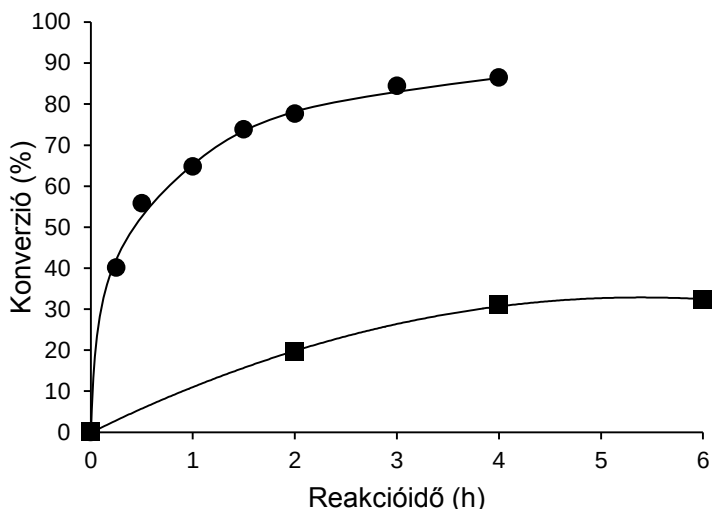
Reakciókörülmények: 1,0 mmol szubsztrát; 2,0 mmol HCOONa; 0,01 mmol [RuCl₂(bmim)(η^6 -*p*-cimol)] (3); 0,01 mmol pta; oldószer = 1 ml H₂O; *T* = 80°C; *P*(Ar) = 1 bar; *P*(H₂) = 10 bar.

A 3. táblázat összegzi a különböző szerves halogénvegyületek hidrodehalogéneződésének eredményeit [RuCl(bmim)(η^6 -*p*-cimol)(pta)]⁺ katalizátorral vizes formiátos oldatban. A kloroform reaktivitásával összhangban a szén-tetraklorid dehalogéneződése során mind kloroform és mind diklórmétán termék is képződött a reakcióban (1. és 2. sor).

Az egyes szubsztrátumok reaktivitásával kapcsolatban elmondható, hogy a várt trendnek megfelelő eredményeket kaptam. Ezek alapján az alifás származékok gyorsabban reagáltak, mint az aromás vegyületek. Ennek következtében az aromás halogénvegyületek esetén a reakcióidő növelésére volt szükség, hogy az alifás vegyületeknél tapasztalt konverzió értékekkel összehasonlítható átalakulást érjünk el. Az aromás halogénszármazékok reaktivitása a R-Cl < R-Br < R-I irányban növekedett, ezek az eredmények összhangban vannak a C-halogén kötések általános reaktivitásával. A benzil-halogenidek dehalogéneződése során benzil-alkohol képződését is tapasztaltam a reakcióelegyben (hidrolízis), emiatt ezekkel a szubsztrátumokkal nem végeztem további vizsgálatokat.

Miközben a Na-formiát hidrogénforrás eredményesnek bizonyult a dehalogéneződés lejátszódására, önmagában a H_2 gáz elégtelennek bizonyult. Így megállapítottam, hogy Na-formiát használata mindenképpen szükséges a hatékony dehalogéneződési reakció megvalósulásához. Ezzel szemben Na-formiát és 10 bar hidrogén együttes alkalmazása észrevehető változásokat okozott a legreaktívabb szubsztrátumok (CCl_4 és $CHBr_3$, 2. és 6. sor) konverziójában. Ellenben a kloroform dehalogéneződését csak kevésbé befolyásolta a hidrogén atmoszféra jelenléte, így ezt a hatást nem vizsgáltam tovább részletesebben.

A standard reakciókörülmények alkalmazása között a $CHCl_3$ hidrodehalogéneződése révén CH_2Cl_2 keletkezett és emellett más termék nem volt megfigyelhető. Azonban a reakció konverzió - reakcióidő görbéjén (32. ábra) egyértelműen látszik, hogy a reakció jóval 100%-os konverzió érték elérése előtt megállt (31,0 % konverzió 4 óra reakcióidőnél). Az aktívabb $CHBr_3$ esetében (kezdeti $TOF = 112\ h^{-1}$) magasabb konverzió értékek figyelhetők meg (86,5% -os konverzió 4 óra alatt), habár a 100%-os értéket egyik szubsztrátummal sem sikerült elérni.



32. ábra A konverzió – reakcióidő görbe a kloroform (■) és a bromoform (●) hidrodehalogénezésére Na-formiáttal vízben

Reakciókörülmények: 1,0 mmol CHBr_3 vagy CHCl_3 ; 0,01 mmol $[\text{RuCl}_2(\text{bmim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})]$ (**3**); 0,01 mmol pta; 2,0 mmol HCOONa ; oldószer = 1 ml H_2O ; $T = 80^\circ\text{C}$; argon atmoszféra (1 bar).

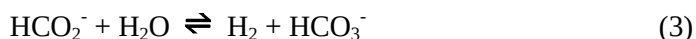
Abból a célból, hogy megvizsgáljam, hogy a dehalogénezési reakciókban miért nem sikerül elérni 100%-os konverzió értékeket további vizsgálatokat végeztem a formiát szerepének tisztázására.

4.2.1. A hidrodehalogénezést kísérő formiát dehidrogéneződés katalízisének vizsgálata

Annak, hogy a szerves halogénvegyületek dehalogéneződése nem játszódik le teljes mértékben egyik lehetséges magyarázata az lehet, hogy a reakció során a hidrodehalogéneződéssel párhuzamosan a jelenlévő formiát hidrogénre és hidrogén-karbonátra bomlik a vizes oldatban (3. egyenlet). A formiát bontási reakciók iránt az elmúlt években kifejezetten nagy az érdeklődés, mivel ha ezt bikarbonát ion

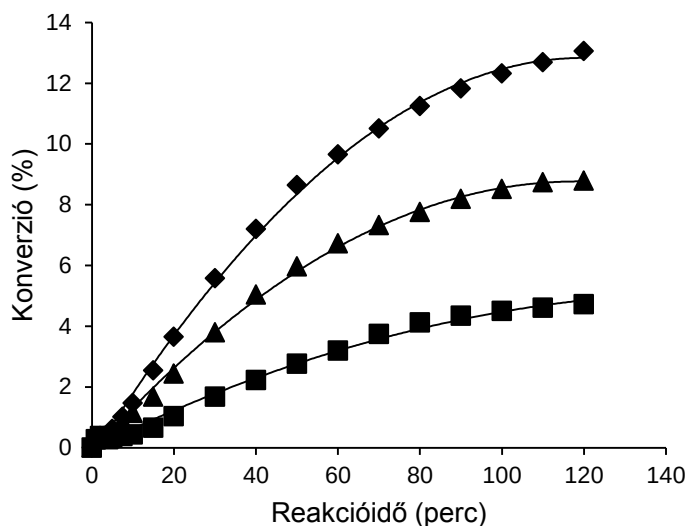
katalitikus hidrogénezésével kapcsoljuk össze, ezek a rendszerek alapjául szolgálhatnak reverzibilis hidrogén tárolási/szállítási rendszereknek. Még csak néhány olyan Ru(II)- és Ir(I)- alapú homogén katalizátor ismert, amely képes a reverzibilis reakció (1) mindkét irányú katalízisére. Ezekben az esetekben a reakció szabályozása csupán a hidrogén nyomással történhet [54,55,150–152].

A formiát szerepének igazolására a hidrodehalogénezés folyamatában tanulmányoztam a formiát bomlását vizes oldatban.



Azt tapasztaltam, hogy a hidrodehalogénezés folyamata csak nagy formiát feleslegnél megy végbe nagyobb mértékben.

Ennek igazolására vizsgáltam a H_2 képződés kinetikáját a reakcióban különböző hőmérsékleteken. Vagyis arra a kérdésre kerestem a választ, hogy a dehalogénezés reakciókörülményei között, de a szerves halogénvegyület távollétében a $[\text{RuCl}(\text{bmim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})(\text{pta})]^+$ katalizálja-e a formiát lebontását hidrogénre vizes oldatban – a reakció nyomon követése atmoszférikus gázbüretta segítségével történt (33. ábra).



33. ábra H₂ gáz képződésének nyomon követése gázvolumetriásan különböző hőmérsékleteken

Reakciókörülmények: 0,01 mmol [RuCl₂(bmim)(η⁶-p-cimol)] (**3**); 0,01 mmol pta; 2,0 mmol HCOONa; oldószer = 1 ml H₂O; T = 70°C (■), 75°C (▲) és 80°C (◆) ; kezdeti atmoszféra: argon (1 bar).

Azt találtuk, hogy két óra reakcióidő alatt és 80 °C hőmérsékleten a jelenlévő formiát 13%-a hidrogénre bomlott (33. ábra). Ez nagyon jó összhangban van azzal, hogy a bromoform dehalogénezése ezek között a reakciókörülmények között 77,6 % -os konverzió értékkel megy végbe (32. ábra). A bromoform dehalogénezése teljesen leállt 4 óra után (86 % konverzió), amit a formiát hiánya okozhat.

A kapott görbék 15 és 40 perc közötti intervallumához tartozó lineáris szakaszai alapján meghatároztam a hidrogénképződéshez tartozó kezdeti sebességeket. A TOF értékek Arrhenius-féle ábrázolásával kapott egyenes meredeksége segítségével kiszámoltam a formiát bontásához szükséges aktiválási energia értéket, amely E_a = 119 kJ/mol-nak adódott.

Az irodalomban csak néhány adat áll rendelkezésre a Na-formiát katalitikus dehidrogénezéséhez szükséges aktiválási energia értékével kapcsolatban, amely során vizes oldatban H₂ és bikarbonát képződik a folyamatban. A [RuCl(bmim)(η⁶-p-

cimol)(pta)]⁺ komplexhez hasonló szerkezetű félszendvics η^6 -arén komplex katalizátort vizsgáltak vizes Na-formiát dehidrogénezésének katalizálására Beller és munkatársai [151]. A katalizátort *in situ* állították elő [{RuCl₂(benzol)}₂] + 1,2-bisz(difenilfoszfino)metán (dppm) felhasználásával. Az én vizsgálataimmal ellentétben 60°C és 40°C hőmérsékleten végezték a méréseket és az oldószer DMF/H₂O elegye volt. Az adataik alapján 83 kJ/mol aktiválási energia értéket határoztak meg a kezdeti sebességek alapján.

Ez lényegesen kisebb, mint az általunk meghatározott, [RuCl(bmim)(η^6 -*p*-cimol)(pta)]⁺ komplexre vonatkozó 119 kJ/mol érték, de még mindig jóval nagyobb, mint az ugyanezzel a komplexszel végzett kloroform hidrodehalogénezésének látszólagos aktiválási energiája (64,0 kJ/mol, lásd 4.2. alfejezet).

4.2.2. A [RuCl(bmim)(η^6 -*p*-cimol)(pta)]⁺ és HCOO⁻-ion reakciója vízben

A hidrodehalogénezés és formiát lebontás mechanizmusának értelmezéséhez a már meglévő kinetikai adatok mellé NMR spektroszkópiás vizsgálatokat végeztem a jelenlévő részecskék azonosításához.

Víz oldószerben a [RuCl₂(bmim)(η^6 -*p*-cimol)] oldatához 1 ekvivalens pta ligandum hozzáadásával azonnali színváltozás volt megfigyelhető, az oldat élénk narancssárga színe citromsárgává változott. Ezután a reakcióelegyet 30 percen keresztül 60 °C hőmérsékleten tartottam, amikor az oldat ³¹P NMR spektrumában két szinglet jelet azonosítottam -36,93 és -37,53 ppm kémiai eltolódásoknál. A két rezonanciajel aránya 8/2 volt. Az oldat fő komponense a [RuCl(bmim)(pta)(η^6 -*p*-cimol)]⁺ részecskéhez rendelhető az irodalomban megtalálható adatok alapján (δ = -36,93 ppm) [24]. Mivel ismert, hogy vizes oldatban a [RuCl₂(bmim)(η^6 -*p*-cimol)] képes akva ligandum felvételére és a [RuCl(H₂O)(bmim)(η^6 -*p*-cimol)]⁺ részecske alakul ki, ezért a kisebb intenzitású δ = -37,53 ppm jelhez a [Ru(H₂O)(bmim)(pta)(η^6 -*p*-cimol)]²⁺ részecskét rendeljük hozzá.

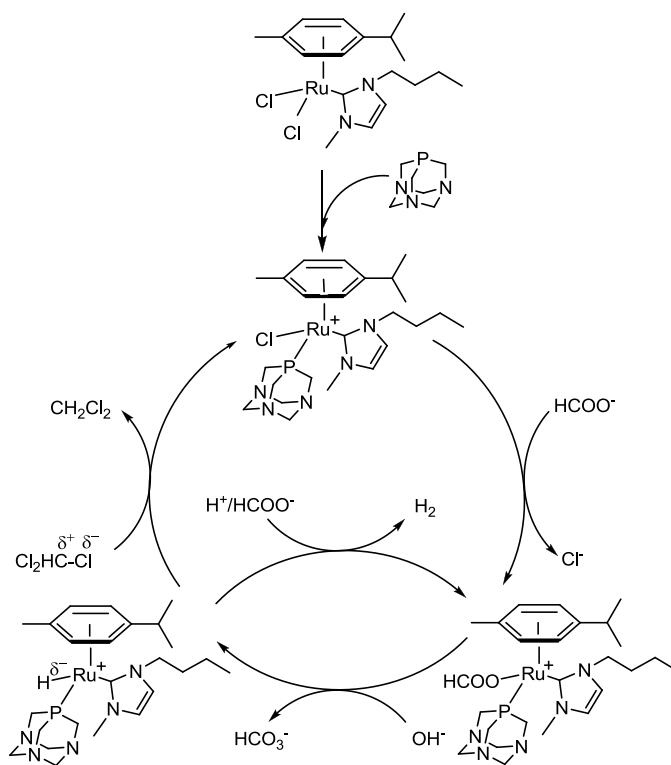
Ezután 50 ekvivalens Na-formiátot adtam a reakcióelegyhez szobahőmérsékleten, aminek a hatására ezek a szinglet jelek -36,99 ppm és -37,60 ppm értékekre tolódtak el. Ezt követően 80°C hőmérsékleten 30 percen keresztül melegítettem az oldatot. Az oldat ^1H -NMR spektrumának hidrid régiójában két dubletet regisztráltam ($\delta = -10,92$ ppm ($^2J_{\text{H-P}}=52,9$ Hz) és $-10,95$ ppm ($^2J_{\text{H-P}}=52,9$ Hz)). Eközben a ^{31}P NMR spektrumban szintén két dublet volt megfigyelhető $\delta = -21,55$ ppm ($^2J_{\text{P-H}}=51,5$ Hz) és $\delta = -21,70$ ppm ($^2J_{\text{P-H}}=52,5$ Hz) kémiai eltolódás értékeknél.

Proton lecsatolást követően a dublet jelekből szinglet jeleket kaptunk és hasonlóan a hidrid régióban található dubletekből szinglet jeleket kaptunk foszfor lecsatolást követően. Ezen spektrális adatok ismeretében feltételezzük a $[\text{RuH}(\text{bmim})(\text{pta})(\eta^6\text{-p-cimol})]^+$ félszendvics monohidrido komplex jelenlétét az oldatban. A $[\text{RuH}(\text{bmim})(\text{pta})(\eta^6\text{-p-cimol})]^+$ a fő termék ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ $\delta = -21,55$ ppm, $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ $\delta = -10,95$ ppm) és valószínűleg a $[\text{RuH}(\text{HCOO})(\text{pta})(\eta^6\text{-p-cimol})]$ a melléktermék ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ $\delta = -21,70$ ppm, $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ $\delta = -10,92$ ppm) a folyamatban. $[\text{RuHX}(\text{pta})(\eta^6\text{-p-cimol})]^{n+}$ ($\text{X}=\text{Cl}^-$, $n=0$; $\text{X}=\text{H}_2\text{O}$, $n=1$) komplexek jelenléte kizárható, ugyanis ezek a komplexek dublet rezonanciajelet adnak $\delta = -10,35$ és $-10,43$ ppm eltolódásoknál a ^1H NMR spektrumban (szingletek $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ NMR spektrumban, mindkét esetben $^2J_{\text{P-H}} = 40$ Hz) [153].

Semmilyen körülmények között nem tapasztaltam triplet hidrid rezonanciajelet a ^1H NMR spektrumban. Annak ellenére, hogy a komplexek labilisak és lehetőség van arra is, hogy a pta ligandum a különböző ruténium részecskék között elosztodjon, hidrido-biszfoszfino-Ru(II) részecskék képződésével nem kell számolni a katalízis során, függetlenül attól, hogy ezt hasonló Ru(II)-arén-pta komplexek esetében már megfigyelték [153] és a $[\text{RuH}(\text{pta})_2(\eta^6\text{-p-cimol})]^+$ jelenlétét mutatták ki az oldatban.

4.2.3. A $[\text{RuCl}(\text{bmim})(\text{pta})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})]^+$ által katalizált szimultán hidrodehalogénezés és formiát dehidrogénezés mechanizmusának javaslata

Az előző alfejezetekben tárgyalt kinetikai és NMR spektroszkópiás mérések eredményei alapján reakciómechanizmus javaslatot tettünk a hidrodehalogénezés és formiát dehidrogénezés szimultán lejátszódásának folyamatára, amely folyamat fő katalitikus „szereplőjeként” a $[\text{RuH}(\text{bmim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})(\text{pta})]^+$ hidridet sikerült kimutatni (34. ábra).



34. ábra Mechanizmus javaslat a hidrodehalogénezés és az ezt kísérő formiát dehidrogéneződésre

Amint az ábra mutatja a mechanizmus első lépésében a $[\text{RuCl}_2(\text{bmim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})]$ és pta ligandumból gyors reakcióban a $[\text{RuCl}(\text{bmim})(\text{pta})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})]^+$ alakul ki, amely részecske klorid ligandumja könnyen helyettesíthető formiáttal. Miután a vizes oldatot 80°C -ra melegítjük a koordinált HCOO^- ligandum elbomlik, a CO_2 HCO_3^- formájában távozik és ennek a lépésnek az eredményeként kialakul a $[\text{RuH}(\text{bmim})(\text{pta})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})]^+$. A komplexben lévő hidrid ligandum támadja a szubsztátum pozitívan polarizált szén atomját (pl. CHCl_3) amely lépés eredményezi a C-Cl kötés felszakadását és megjelenik a dehalogénezett termék (CH_2Cl_2). Az ennek eredményeként képződő koordinatívan telítetlen Ru(II)- részecske felvesz egy klorid vagy formiát iont és újra belép a hidrodehalogénezés katalitikus ciklusába.

Egy alternatív út lehet, hogy a $[\text{RuH}(\text{bmim})(\text{pta})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})]^+$ protonálódik, így H_2 képződik és HCOO^- felesleg jelenlétében kialakul a $[\text{Ru}(\text{HCOO})(\text{bmim})(\text{pta})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})]^+$ (hidrogénképződési ciklus). Ezzel a katalizátorral, a formiát bomlása ($E_a = 119 \text{ kJ/mol}$) nem lehet a sebességhatározó a CHCl_3 hidrodehalogénezésében, mivel ez utóbbinak aktiválási energiája 64 kJ/mol értéknek adódott.

Ésszerűnek tűnik annak feltételezése, hogy a hidrodehalogénezésben a sebességhatározó lépés a fémionról a $\text{C}^{\delta+}\text{-Cl}^{\delta-}$ kötésben lévő szénre történő hidrogénátmenet, miközben a formiát dehidrogénezés esetében a sebességhatározó lépés valószínűleg a H_2 felszabadulása a $[\text{RuH}(\text{bmim})(\text{pta})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})]^+$ intermedierből.

4.3. Ru(II)-N-heterociklusos karbén komplex katalizátorok alkalmazása racemizációs reakciókban

Az új, félszendvics típusú (arén)Ru(II)-NHC és (arén)Ru(II)-NHC-foszfin típusú komplexek katalitikus aktivitását vizsgáltam az (S)-1-feniletanol racemizációs reakciójában (6. ábra). Ahogy az irodalmi bevezetésben már kitértem rá, a katalitikus racemizáció lejátszódásának egyik feltétele egy bázis jelenléte.

A bázisnak feltételezhetően az a szerepe a reakció során, hogy segíti a Ru(II)-komplexből és az alkoholból (esetleg oldószerből) kialakuló katalitikusan aktív részecskéket, a Ru(II)-hidridek kialakulását. Általában a racemizációt kíséri egy nemkívánt mellékreakció is. Ebben a megfelelő keton köztermék (az (S)-1-feniletanol esetében acetofenon) képződik a reakcióban. A képződő keton mennyiségét az alkalmazott bázis mennyiségével és minőségével szabályozhatjuk.

Különböző bázisok hatását a $[\text{RuCl}_2(\text{bmim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})]$ (**3**) katalizálta (S)-1-feniletanol racemizációjára a 4. táblázatban megfigyelhetjük. Bázis távollétében a reakció nem megy végbe egyik esetben sem. Azonban a KOH, NaOH és ^tBuOK bázisok használata esetében fekete csapadékképződést tapasztaltam a reakcióedényben. Ennek felderítésére további vizsgálatok lennének szükségesek. Abban az esetben viszont, ha HCOONa-t vagy (Et)₃N-t használtam bázisként, a reakcióelegy homogén maradt. HCOONa alkalmazásakor szinte teljes racemizációt sikerült elérnem 4 óra reakcióidő alatt (az (S)-1-feniletanol enantiomerfelesleg értéke 1,3 % volt, miközben 20,4 % acetofenon képződött a reakció során). Ezzel ellentétben (Et)₃N használatával 53,4% *ee*-t értem el és 45,4% acetofenon képződött. (Fontos kiemelni, hogy az *ee*% érték csökkenése jelzi a racemizáció előrehaladtát, vagyis 0% érték esetén a racemizáció teljes mértékben lejátszódott, a reakcióelegyben 50-50 %-ban van jelen a két enantiomer). Ezen oknál fogva további vizsgálataimat Na-formiát bázissal folytattam.

A 4. táblázatban a Ru(II)-NHC komplexekkel véghezvitt katalitikus reakciók eredményeit foglaltam össze. Az új, Ru(II)-félszendvics komplexeken túl a korábbi

már ismert **1** és **3** komplexek aktivitását is megvizsgáltam. Néhány esetben ezekből a komplexekből a katalizátort *in situ* állítottam elő a reakcióelegyben NHC vagy tercier foszfin (PPh₃, pta) ligandumokkal. A legtöbb reakciót 95 °C hőmérsékleten különböző oldószereket használva hajtottam végbe.

4. táblázat Ru(II)-(NHC) komplexek katalitikus aktivitása az (S)-1-feniletanol racemizációjában.^a

	Katalizátor	Hozzáadott ligandum	ee. (%)	Acetofenon (%)
1	nincs	-	99,9	0
2	[{RuCl ₂ (η ⁶ -p-cimol)} ₂] 1	-	96,5	4,9
3	[{RuCl ₂ (η ⁶ -p-cimol)} ₂] 1	2 PPh ₃	77,6	9,5
4	[{RuCl ₂ (η ⁶ -p-cimol)} ₂] 1	2 IMes.HCl	52,7	8,4
5	[{RuCl ₂ (η ⁶ -p-cimol)} ₂] 1	2 SIMes.HCl	53,3	17,5
6	[{RuCl ₂ (η ⁶ -p-cimol)} ₂] 1	2 bmim.HCl	4,1	20,6
7	[RuCl ₂ (bmim)(η ⁶ -p-cimol)] 3	-	18,5	16,0
8	[RuCl ₂ (bmim)(η ⁶ -p-cimol)] 3	PPh ₃	1,3	20,4
9	[RuCl ₂ (bmim)(η ⁶ -p-cimol)] 3	PPh ₃	3,4	3,5 ^b
10	[RuCl ₂ (η ⁶ -p-cimol)(pta)]	-	89,1	4,6 ^c
11	[RuCl ₂ (bmim)(η ⁶ -p-cimol)] 3	pta	84,3	3,7 ^c
12	[RuCl ₂ (emim)(η ⁶ -p-cimol)] 4	-	24,7	9,7 ^d
13	[RuCl ₂ (emim)(η ⁶ -p-cimol)] 4	-	47,1	2,4 ^b
14	[RuCl(emim)(η ⁶ -p-cimol)(PPh ₃)]Cl 7	-	28,7	5,3 ^b
15	[RuCl(emim)(η ⁶ -p-cimol)(pta)]Cl 8	-	20,5	4,8 ^b
16	[RuCl ₂ (bmim)(η ⁶ -benzol)] 5	-	78,4	2,1 ^e
17	[RuCl ₂ (emim)(η ⁶ -benzol)] 6	-	84,7	1,6 ^e

Reakciókörülmények: ^ac(katalizátor) = 0,01 M; c(ligandum) = 0,01 M; c((S)-1-feniletanol) = 0,252 M; c(HCOONa) = 0,1 M; oldószer = 2 ml toluol; t = 4 óra; T=95 °C; ^boldószer=toluol:izopropanol = 5:1; ^coldószer=1 ml toluol + 1 ml H₂O; ^doldószer=2 ml CH₂Cl₂; ^eoldószer=1 ml H₂O + 1 ml (toluol:izopropanol = 5:1). IMes.HCl=(1,3-bisz(2,4,6-trimetilfenil)imidazólium klorid), SIMes.HCl= (1,3-bisz(2,4,6-trimetilfenil)imidazolinium klorid).

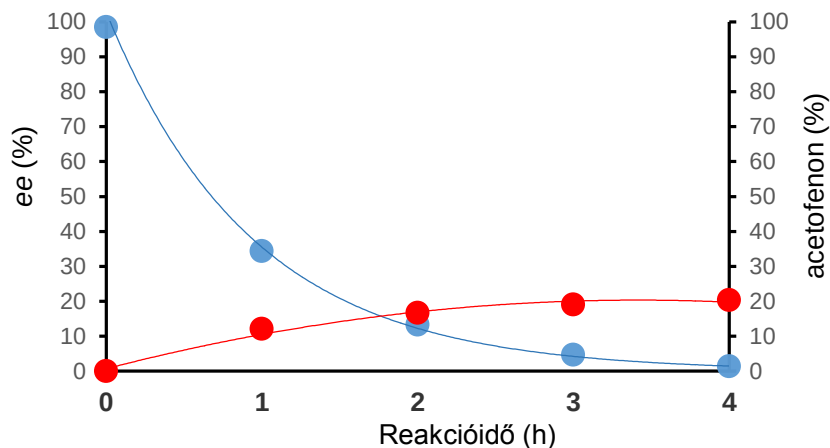
A 4. táblázat eredményeiből láthatjuk, hogy a vizsgált Ru(II)- komplexek valóban képesek az (S)-1-feniletanol racemizációjának katalizálására, ugyanis távollétükben nem figyelhető meg az enantiomerfelesleg érték csökkenése (1.sor).

Az általam először vizsgált [$\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})\}_2$] (**1**) dimer csak csekély katalitikus aktivitással bír (2. sor). Azonban, ha a dimerhez *in situ* a reakcióelegyben PPh_3 ligandumot vagy imidazólium sókat adtam (2-6.sor) a racemizáció elindult és az enantiomerfelesleg értékek 77,6-4,1% között változtak. A legmagasabb katalitikus aktivitással bíró *in situ* katalizátort az **1**+bmim.HCl (6.sor, $ee=4,1\%$) használata esetén kaptam. Ez a megállapítás összhangban van azzal a ténnyel, hogy a preparált $[\text{RuCl}_2(\text{bmim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})]$ (**3**) komplex használatával szintén jelentős katalitikus aktivitást tapasztaltam (7. sor, $ee=18,5\%$). Feltételezhetően egy (arén)RuCl(bmim) összetételű részecske képződik a reakció során, ami a folyamat katalitikusan fontos intermediere lehet, és aminek a kialakulását a reakció bázikus körülményei elősegítik. (M-NHC típusú komplexek közvetlen kialakulása imidazólium sókból és Rh(I)- [154] vagy Ru(II)- komplexekből [155] nem példátlan az irodalomban.)

PPh_3 ligandum hozzáadása a $[\text{RuCl}_2(\text{bmim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})]$ komplexhez további növekedést eredményezett a racemizációs aktivitásban (8. sor), azonban az acetofenon melléktermék képződése nagymértékű volt ebben az esetben. Azokban az esetekben viszont, ha a katalizátor pta ligandumot, emim, mint N-heterociklusos karbén ligandumot vagy benzolt, mint η^6 -arén ligandumot tartalmazott alacsonyabb vagy közepes katalitikus aktivitást tapasztaltam ($ee=89,1\text{-}20,5\%$) (10-17. sor). Az oldószerek változtatásának hatása szintén megfigyelhető volt (például a 8. és 9. sor vagy a 12. és 13. sorok esetében). Ezeket a dolgot egy későbbi pontján tárgyalom részletesebben. A 4. táblázat adatai alapján arra a következtetésre jutottam, hogy a legtöbb további vizsgálatot a legaktívabb katalizátorral, vagyis a $[\text{RuCl}_2(\text{bmim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})]$ (**3**) + PPh_3 -t tartalmazó *in situ* katalizátorral folytatom.

A 35. ábrán látható az (S)-1-feniletanol racemizációjának időbeli lefutása és az ezzel párhuzamosan kísérő acetofenon képződése a $[\text{RuCl}_2(\text{bmim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})]$ (**3**) + PPh_3 katalizátor hatására. Látható, hogy mialatt a racemizáció folyamatosan zajlott

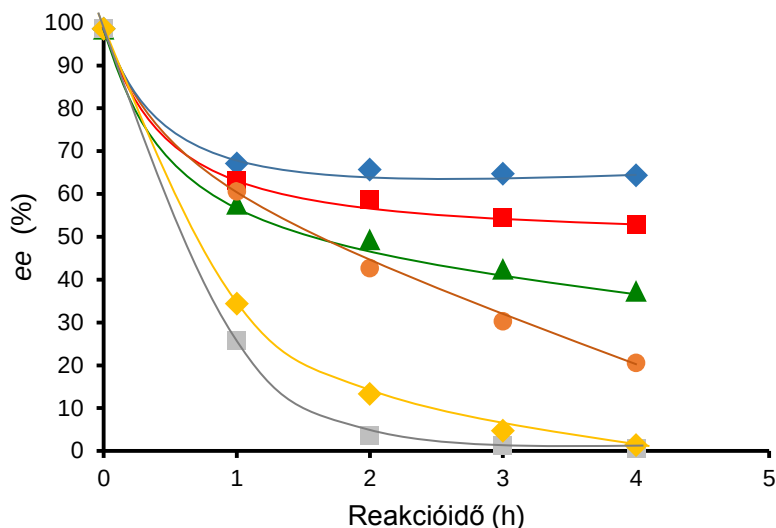
($\Delta ee=65\%$ a reakció első órájában) és 4 óra elteltével a racemizációs reakció teljesen végbement, az acetofenon képződése megközelítette a körülbelüli 20% -ot.



35. ábra Az (S)-1-feniletanol (●) racemizációja és a képződő acetofenon (●) mennyisége a reakcióidő függvényében

Reakciókörülmények: $c(\mathbf{3}) = 0,01 \text{ M}$; $c(\text{PPh}_3) = 0,01 \text{ M}$; $c((\text{S})\text{-1-feniletanol}) = 0,252 \text{ M}$; $c(\text{HCOONa}) = 0,1 \text{ M}$; oldószer = 2 ml toluol; $T = 95^\circ\text{C}$.

A várt tendenciáknak megfelelően a hőmérséklet növelése a racemizáció nagyobb mértékű lejátszódását eredményezte (36. ábra). Abban az esetben, ha a reakcióhőmérséklet 95°C volt az $ee\%$ 2 óra reakcióidő mellett 3,6%-nak adódott, 4 óra reakcióidő mellett pedig 1,3%-nak. Ezen adatok alapján kiszámolható, hogy a reakció kezdeti TOF értéke $9,3 \text{ h}^{-1}$.

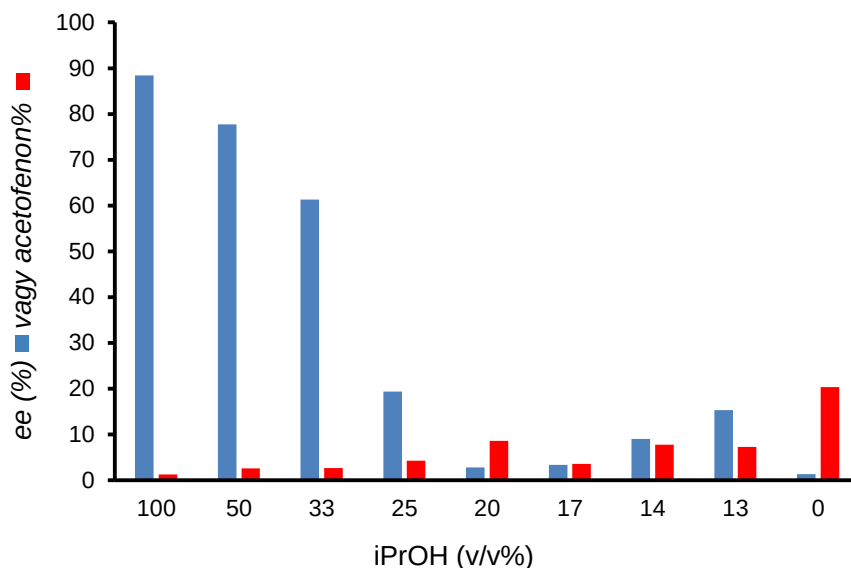


36. ábra Az enantiomerfelesleg értékek a reakcióidő függvényében különböző hőmérsékletek mellett

Reakciókörülmények: $c(\mathbf{3}) = 0,01 \text{ M}$; $c(\text{PPh}_3) = 0,01 \text{ M}$; $c((S)\text{-1-feniletanol}) = 0,252 \text{ M}$; $c(\text{HCOONa}) = 0,1 \text{ M}$; oldószer = 2 ml toluol; $t = 4 \text{ h}$; $T = 60^\circ\text{C}$ (◆), 70°C (■), 80°C (▲), 85°C (●), 90°C (◆) és 95°C (■).

A racemizáció alatt képződött keton termelődése a gyakran drága szekunder alkohol, a szubsztrátum veszteséhez vezethet, ezért indokolt ennek képződését a folyamat során egy minimum szinten tartani. Megfigyeltük, hogy a melléktermék képződésének csökkentése az (arén)Ru(NHC)-foszfin katalizátorok esetében az oldószer megfelelő megválasztásával érhető el/módosítható. Az izopropanolt is tartalmazó reakcióelegyek esetében az acetofenon képződése nagymértékben lecsökkent. Az oldószer változtatásának hatása látható a racemizációra és az ezt kísérő acetofenon képződésre a 37. ábrán.

A legjobb eredményt a toluol:izopropanol 5:1 aránynál értem el, amikor az acetofenon képződése 3,5 %-ra szorult vissza, miközben a racemizáció mértéke szinte a teljes maradt ($ee=3,4\%$).



37. ábra Az oldószer változtatásának hatása az (S)-1-feniletanol racemizációjára (■) és az ezt kísérő acetofenon (■) képződésére

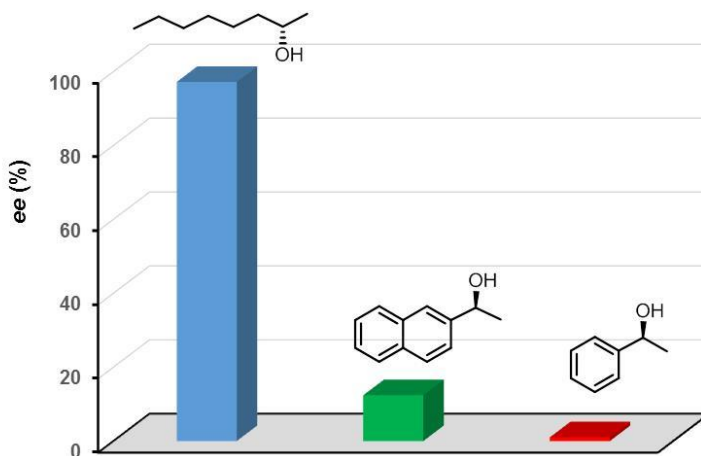
Reakciókörülmények: $c(\mathbf{3}) = 0,01 \text{ M}$; $c(\text{PPh}_3) = 0,01 \text{ M}$; $c(\text{(S)-1-feniletanol}) = 0,252 \text{ M}$; $c(\text{HCOONa}) = 0,1 \text{ M}$; oldószer = 2 ml; $t = 4 \text{ óra}$; $T = 95 \text{ }^\circ\text{C}$.

Más optikailag tiszta szekunder alkoholok racemizációjának vizsgálatát is elvégeztem, konkrétan az (R)-(-)-2-oktanol és (S)-(-)- α -metil-2-naftalinmetanol szubsztrátumokat teszteltem a $[\text{RuCl}_2(\text{bmim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})] \mathbf{3} + \text{PPh}_3$ katalizátorral.

A kapott eredmények a 38. ábrán láthatók. Ahogy az ábrán megfigyelhető a leggyorsabb katalitikus reakciót az (S)-1-feniletanol esetében értem el, miközben a legkisebb reaktivitást a racemizációban az (R)-(-)-2-oktanol szubsztrátum használatakor tapasztaltam. Ezen eredmények rávilágítanak arra a tényre, hogy az alkohol molekula savassága fontos szerepet játszik a reakció mechanizmusában.

Valójában az (S)-1-feniletanolban lévő elektronvonzó fenil szubsztituens elősegíti mind az alkohol deprotonálódását (és az ezt követő koordinációját, mint alkoxi-ligandum), valamint a hidrogén átlépését a királis szénatomról a ruténiumra is – ellentétben a hexil csoporttal az (R)-(-)-2-oktanol esetében. Mindeközben az (S)-(-)- α -

metil-2-naftalinmetanolban nagy térkitöltésű aromás szubsztituens, a naftil csoport található a királis szénatomon, ezért ennek a szubsztrátumnak a racemizációját valószínűleg szterikus okok gátolják.



38. ábra (R)-(-)-2-oktanol, (S)-(-)-α-metil-2-naftalinmetanol és (S)-1-feniletanol racemizációja [RuCl₂(bmim)(η⁶-p-cimol)] (3) + PPh₃ katalizátorral

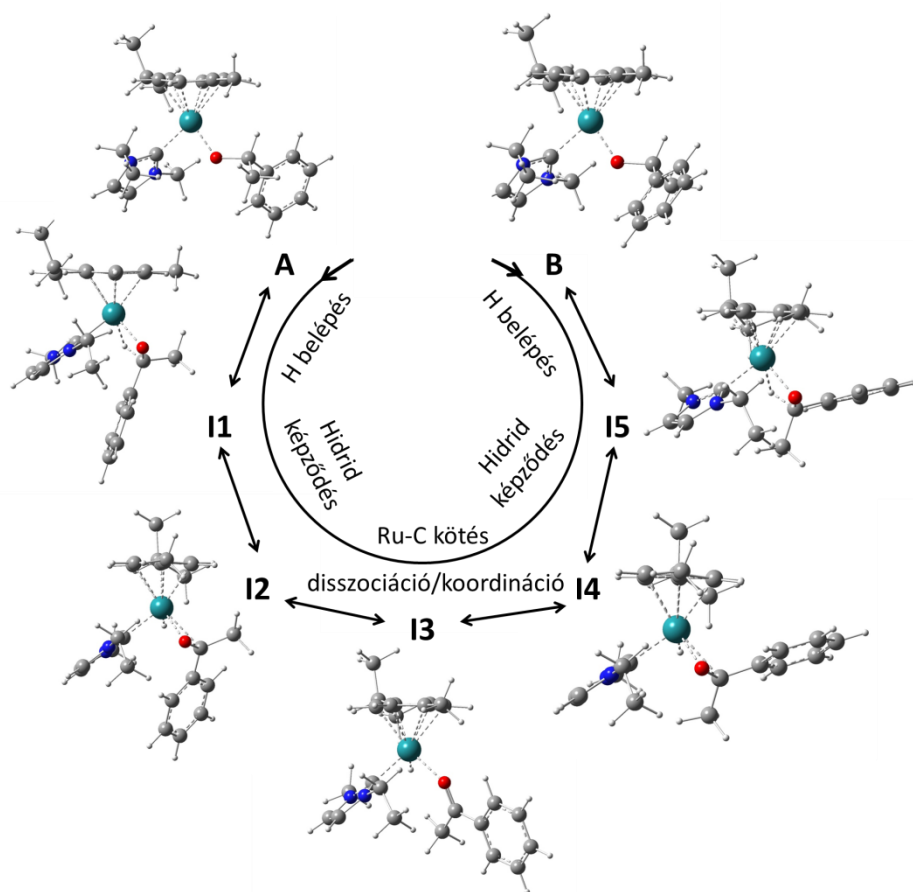
Reakciókörülmények: c(3) = 0,01 M; c(PPh₃) = 0,01 M; c(szubsztrátum) = 0,252 M; c(HCOONa) = 0,1 M; oldószer = 2 ml toluol; t = 4 óra; T = 95 °C.

4.3.1. Az (S)-1-feniletanol racemizáció mechanizmusának vizsgálata kvantumkémiai számításokkal

Annak érdekében, hogy az (S)-1-feniletanol racemizációjának folyamatát közelebbről felderítsük, kvantumkémiai számításokat végeztünk DFT módszerrel. Eredményeink alapján a folyamat egy többlépéses mechanizmussal írható le, mely a 39. ábrán látható, a mechanizmus energiaprofilja pedig a 40. ábrán.

A folyamat első lépésében szterikus torlódások miatt a kiindulási [RuCl(emim)(η⁶-p-cimol)(PPh₃)]Cl (7) katalizátorból egy koordinált kloridion és egy PPh₃ ligandum vesztésével a [Ru(emim)(η⁶-p-cimol)]²⁺ fragmenshez jutunk. Ezt

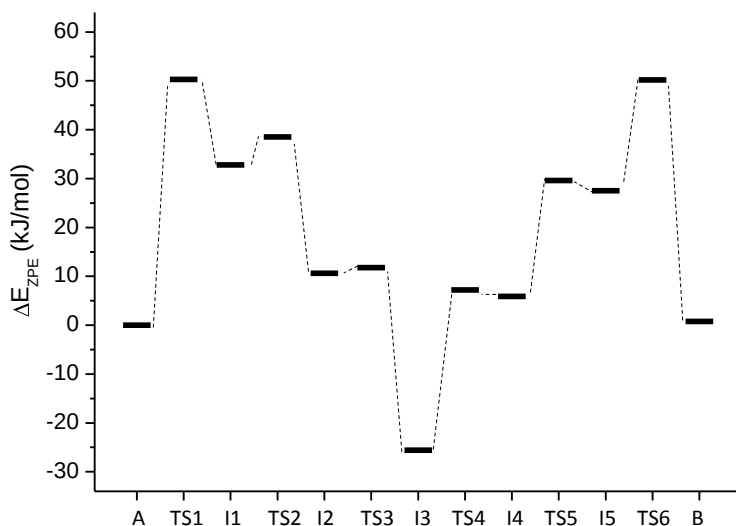
követően a bázis által deprotonált alkohol (szubsztrátum) koordinációja valósul meg, ami egy koordinatív telítetlen alkoxi-komplex (**A**) kialakulásához vezet a katalitikus ciklusban. Ezt követi a királis szénatom hidrogénjének koordinációja ($\Delta E_{\text{ZPE}} = 50$ kJ/mol), ami a folyamat sebességhatározó lépése (40. ábra, **TS1**). Az így kialakuló energetikailag kedvezőtlen, úgynevezett agosztikus komplexből (**I1**) egy hidridoruténium(II)-komplex alakul ki, melyhez egy η^2 -CO-koordinált keton koordinálódik (**I2**).



39. ábra A $[\text{Ru}(\text{emim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})]^{2+}$ katalizálta (S)-1-feniletanol racemizációs mechanizmusának átmeneti állapotai (TS) és intermedierei (I)

A Ru–C kötéshasadásával nagyon alacsony energiagáton át (**TS3**) egy O-koordinált ketonhoz jutunk (**I3**). (A nem kívánt melléktermék, a keton mennyiségét a racemizáció során az határozza meg, hogy a koordinálódott keton milyen könnyen hagyja el a ruténium koordinációs szféráját.) A Ru–O kötés körüli szabad rotáció miatt a szénatom a karbonilcsoport „másik” oldalával újra koordinálódhat a ruténium atomhoz, egy másik η^2 -CO-komplexet eredményezve (**I4**). Az utolsó lépésekben a Ru(II)–H kötés hidrogénje a koordinált szénatomra adódik át az **I5** köztiterméken keresztül, melynek végén a **B** molekulához jutunk, ahol a koordinált alkoholt a (*R*)-1-feniletanol deprotonált származéka. Mivel **A** és **B** energetikailag összevethető, így a folyamat során racém keveréket kapunk.

Ez a mechanizmus összhangban van az (*S*)-1-feniletanol, (*S*)-(-)- α -metil-2-naftalinmetanol, és (*R*)-(-)-2-oktanol szubsztrátumoknál megfigyelt reaktivásbeli különbségekkel (38. ábra).



40. ábra (*S*)-1-feniletanol racemizációjának energia profilja $[\text{Ru}(\text{emim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})]^{2+}$ fragsmens katalizátor hatására

5. ÖSSZEFOGLALÁS

Doktori munkám során hat új, Ru(II)- *N*-heterociklusos karbén vegyületet állítottam elő, szerkezetüket jellemeztem és meghatároztam, valamint az előállított komplexeket katalizátorokként alkalmaztam különféle katalitikus folyamatokban. Szilárd formában előállítottam három új, az irodalomban még nem ismert $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\eta^6\text{-arén})]$ általános szerkezettel felírt (**4-6**; NHC=bmim vagy emim; arén=benzol vagy *p*-cimol) és három új, vegyes ligandumú $[\text{RuCl}(\text{NHC})(\eta^6\text{-p-cimol})(\text{PR}_3)]\text{Cl}$ (**7, 8, 9**; NHC=bmim vagy emim; $\text{PR}_3 = \text{PPh}_3$ vagy pta) összetételű vegyületet. Az előállított új vegyületeknek a szerkezetét és összetételét több spektroszkópai és egyéb módszerrel (^1H , ^{13}C , ^{31}P -NMR; ESI-MS; elemanalízis, röntgenkristallográfia) igazoltam. A vegyes-ligandumú NHC-foszfín komplexeket (**7, 8 és 9**) a $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\eta^6\text{-p-cimol})]$ (**3 és 4**) komplexekben lévő egyik klorid ligandum szubsztitúciójával állítottam elő, a trifenilfoszfín és a 1,3,5-triaza-7-foszfatriciklo[3.3.1.1]^{3,7}dekán (pta) tercier foszfín ligandumok segítségével. Kristallográfiai célokból a **7** vegyület PF_6^- sóját állítottam elő (**7.PF₆**), míg a **8** komplexnek a BF_4^- sójából (**8.BF₄**) sikerült röntgendiffrakciós analízisre alkalmas egykristályt nyernem.

Mindazonáltal a komplexek zsúfolt koordinációs szférájának következtében izomer szerkezetek jelenlétét feltételezzük a **7, 8 és 9** komplex oldatában, aminek lehetőségét elméleti számításokkal kívántuk alátámasztani. Összefoglalva elmondható, hogy ezen elméleti számítások eredményei rávilágítottak arra a tényre, hogy az $[(\eta^6\text{-arén})\text{Ru}(\text{NHC})(\text{PR}_3)]^{2+}$ szerkezetű komplexek oldataiban különböző koncentrációkban szerkezeti izomerek lehetnek jelen. Konkrétan az általunk vizsgált $[\text{RuCl}(\text{emim})(\eta^6\text{-p-cimol})(\text{PPh}_3)]^+$ összetételű komplex oldatában a legvalószínűbb az **1 és 2** részecske jelenléte.

Több vízzoldható $[\text{RuCl}(\text{NHC})(\text{L})(\eta^6\text{-arén})]$ komplexet állítottam elő (NHC = bmim = 1-butil-3-metil-imidazol-2-ilidén; L = tercier foszfín, mint például mtppps, mtppts, pta, pta-Me és pta-Bn; $\eta^6\text{-arén} = \eta^6\text{-p-cimol}$), amely komplexeket sikeresen alkalmaztam szerves halogénvegyületek hidrodehalogénezésére vizes

közegben, szerves oldószer vagy bármiféle adalékanyag hozzáadása nélkül. Előzőleg az irodalomban nem alkalmaztak hasonló félszendvics Ru(II)-NHC komplexeket C-X (X = halogén) kötés katalitikus hidrogenolízisére víz, mint oldószer használatával.

Vizsgáltam különböző halogéntartalmú szerves vegyületek hidrodehalogénezésének optimális reakciókörülményeit Na-formiát, mint hidrogénforrás alkalmazásával és megállapítottam, hogy Na-formiát nélkül nem megy végbe a hidrodehalogéneződés. A különböző hőmérsékleteken meghatározott TOF értékek segítségével elvégeztem a hőmérsékletfüggés Arrhenius-féle linearizálását, amely egyenes ($R^2 = 0,999$) alapján a folyamatra jellemző ún. formális aktiválási energiát határoztam meg ($E_a = 64,0$ kJ/mol).

A formiát szerepének igazolására a hidrodehalogénezés folyamatában tanulmányoztam a formiát bomlását vizes oldatban. Azt találtam, hogy a $[\text{RuCl}(\text{bmim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})(\text{pta})]^+$ aktív katalizátora a folyamatnak és H_2 képződik a folyamatban. A meghatározott TOF értékek Arrhenius-féle ábrázolásával kapott egyenes meredeksége segítségével kiszámoltam a formiát lebontásához szükséges aktiválási energia értéket, amely $E_a = 119$ kJ/mol-nak adódott.

A kinetikai és NMR spektroszkópiás mérések eredményei alapján reakciómechanizmus javaslatot tettünk a hidrodehalogénezés és formiát dehidrogéneződés szimultán lejátszódásának folyamatára, amely folyamat fő katalitikus „szereplőjeként” a $[\text{RuH}(\text{bmim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})(\text{pta})]^+$ hidridet sikerült kimutatni.

Az új, félszendvics típusú (arén)Ru(II)-NHC és (arén)Ru(II)-NHC-foszfín típusú komplexek katalitikus aktivitását megvizsgáltam az (S)-1-feniletanol racemizációs reakciójában is, és megállapítottam, hogy ezek a komplexek aktív katalizátorai optikailag tiszta szekunder alkoholok racemizációjának.

Annak érdekében, hogy az (S)-1-feniletanol racemizációjának folyamatát közelebbről felderítsük, kvantumkémiailag számításokat végeztünk DFT módszerrel. Eredményeink alapján a folyamat egy többlépéses mechanizmussal írható le, amelyben az egyik legfontosabb kulcs lépés a királis szénatom hidrogénjének koordinációja ($\Delta E_{\text{ZPE}} = 50$ kJ/mol), mely a folyamat sebességmeghatározó lépése.

Összeségében megállapítható, hogy doktori munkám során olyan új, Ru(II)-*N*-heterociklusos karbén katalizátorokat állítottam elő, amelyek jó katalitikus aktivitást mutattak, mind szerves halogénvegyületek dehalogéneződési reakciójában [156], mind pedig optikailag aktív szekunder alkoholok racemizációs reakciójában [157].

6. SUMMARY

During my PhD work six new complexes of the type $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\eta^6\text{-arene})]$ (**4**, **5**, and **6**) and $[\text{RuCl}(\text{NHC})(\eta^6\text{-arene})(\text{PR}_3)]\text{Cl}$ (**7**, **8** and **9**) (NHC=N-heterocyclic carbene=bmim, emim; arene=benzene, *p*-cymene; $\text{PR}_3=\text{PPh}_3$ or pta=1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane) were synthesized and characterized (elemental analysis, various spectroscopic methods, single crystal X-ray diffractometry). It was observed earlier that in aqueous solution $[\text{RuCl}_2(\text{bmim})(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})]$ could easily undergo replacement of chloride by H_2O or by a water-soluble tertiary phosphine ligand (pta or mtppps) [24]. This finding opened the way to synthesis of several new complexes with the general composition of $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\eta^6\text{-arene})]$ (NHC=bmim or emim=1-ethyl-3-methylimidazole-2-ylidene; arene=benzene or *p*-cymene) as well as of $[\text{RuCl}(\text{emim})(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})(\text{PR}_3)]\text{Cl}$ ($\text{PR}_3=\text{pta}$ or PPh_3). The complexes show the expected three-legged piano stool structures. Of the three $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-arene})(\text{NHC})]$ complexes, **4** contains a $\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})$ fragment and crystallizes in triclinic, while **5** and **6** with the $\text{Ru}(\eta^6\text{-benzene})$ fragment crystallize in monoclinic crystal systems. The asymmetric unit of **4** contains two neutral molecules while in the case of **5** and **6** there is only one molecule in the respective asymmetric units, respectively. Both $[\text{RuCl}(\text{emim})(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})(\text{PPh}_3)]^+$ (**7**) and $[\text{RuCl}(\text{emim})(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})(\text{pta})]^+$ (**8**) are chiral at the metal center, nevertheless, in the absence of a chiral environment they crystallize as racemic mixtures.

Due to steric requirements of the aryl, NHC and phosphine ligands, **7** and **8** (also **9**) may be present as mixtures of several stereoisomers. In order to get deeper understanding of the possible existence of various structural isomers in solution, DFT calculations were done to compare the energies of the possible isomers of the $[\text{RuCl}(\text{emim})(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})(\text{PPh}_3)]^+$ complex ion (as in **7**). Four effects were analyzed: the orientation of *p*-cymene and carbene, as well as the rotation of the ethyl group of the carbene and the propyl group of the *p*-cymene, respectively. Repulsion of the

methyl and ethyl groups together with steric hindrances play an important role in the relative stability of the possible isomers of the complex. The rotations lead to existence of enantiomeric forms which means that four enantiomeric pairs (isomers 1 and 2, 3 and 4, 5 and 6, 7 and 8) can appear in solution. For the most stable conformers of the isomers single point energy calculations were also performed. Altogether these theoretical calculations reveal that the various possible isomers may be present in widely different concentrations in the solutions of complexes with $(\eta^6\text{-arene})\text{Ru}(\text{NHC})(\text{PR}_3)$ moieties and that in case of $[\text{RuCl}(\text{emim})(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})(\text{PPh}_3)]^+$ the most likely species to be observed are 1 and 2.

Water-soluble $[\text{RuCl}(\text{NHC})(\text{L})(\eta^6\text{-arene})]$ complexes (NHC = bmim = 1-butyl-3-methyl-imidazole-2-ylidene; L = tertiary phosphine, such as *mtp*ppms, *mtp*pts, *pta*, *pta*-Me and *pta*-Bn; $\eta^6\text{-arene} = \eta^6\text{-}p\text{-cymene}$) were successfully applied for the first time as catalysts in hydrodehalogenation of organic halides by hydrogen transfer from aqueous Na-formate with turnover frequencies up to $\text{TOF} = 112 \text{ h}^{-1}$ at 80°C . As yet, no similar half-sandwich Ru(II)-NHC complexes have been applied for catalytic hydrogenolysis of C-X (X = halogen) bonds in water.

The catalysts were obtained in reactions of $[\text{RuCl}_2(\text{bmim})(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})]$ and various water-soluble phosphine ligands. The reactions proceed in purely aqueous media and require no organic solvents, bases or other additives. $[\text{RuCl}_2(\text{bmim})(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})]$ (**3**) and the water-soluble $[\text{RuCl}(\text{bmim})(\text{L})(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})]$ complexes (L = *mtp*ppms, *mtp*pts, *pta*-Me and *pta*-Bn) derived from **3** in reaction with L were also active in hydrodehalogenation but –except the *mtp*ppms derivative– showed lower activity than $[\text{RuCl}(\text{bmim})(\text{pta})(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})]^+$. Reactions catalysed by one of these complexes, $[\text{RuCl}(\text{bmim})(\text{pta})(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})]\text{Cl}$ (*pta* = 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane = 1,3,5-triaza-7-phosphatricyclo[3.3.1.1]^{3,7}decane) were studied in detail. In the absence of HCOONa no reaction occurred. However, with an increase of the formate concentration a steep increase of the reaction rate was observed followed by a plateau and even with a slight decrease; the highest conversion (21.6%) was determined at $[\text{HCOONa}] = 2 \text{ M}$. Nevertheless, the conversion could be increased with a simultaneous increase of both the formate concentration and the reaction time.

By increasing the temperature the reaction rate increased exponentially. Conversions in the first 2 h represent well the initial rates of CHCl_3 dehalogenations and the data gave a good linear Arrhenius plot ($R^2 = 0.999$) allowing calculation of a formal activation energy of $E_a = 64.0$ kJ/mol. Aliphatic as well as aromatic halides could equally be dehalogenated with decreasing reactivity in this order. The reactivity order was $\text{R-Cl} < \text{R-Br} < \text{R-I}$; the results are in agreement with the general reactivity of the C-Halogen bonds.

Simultaneous to hydrodehalogenation, aqueous formate was also decomposed to H_2 and HCO_3^- . Indeed, we have found that under the reaction conditions of dehalogenation but in the absence of an organic halide, $[\text{RuCl}(\text{bmim})(\text{pta})(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})]^+$ catalyzed the formation of H_2 from aqueous formate. The initial rates of H_2 evolution at temperatures at which the reaction could be followed by gas volumetry were determined from the slopes of the linear parts of the graphs in the 15-40 min intervals. An Arrhenius-plot of these data yielded an activation energy of $E_a = 119$ kJ/mol.

In case of $[\text{RuCl}(\text{bmim})(\text{pta})(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})]\text{Cl}$ a reaction mechanism is suggested on basis of kinetic and NMR measurements which accounts for both hydrodehalogenation and formate dehydrogenation and involves $[\text{RuH}(\text{bmim})(\text{pta})(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})]^+$ as the key catalytic species for both cycles. With this catalyst, formate decomposition ($E_a = 119$ kJ/mol) cannot be rate determining in hydrodehalogenation of CHCl_3 for which an activation energy of 64.0 kJ/mol was determined. Obviously, the two activation energy values belong to different steps in the relevant catalytic cycles. It seems reasonable to assume that in hydrodehalogenation the hydride transfer from the metal to carbon in the $\text{C}^{\delta+}\text{-Cl}^{\delta-}$ bond is the rate determining step, while in case of formate dehydrogenation it is the release of H_2 from the $[\text{RuH}(\text{bmim})(\text{pta})(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})]^+$ intermediate which limits the rate of H_2 generation.

Most of these complexes applied as catalysts (together with the known $[\text{RuCl}_2(\text{bmim})(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})]$ (**3**) with and without added PPh_3) in racemization of optically active secondary alcohols in toluene. The isolated compounds, as well as the complexes formed *in situ* from $[\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})\}_2]$ (**1**) and bmim.HCl , or

$[\text{RuCl}_2(\text{bmim})(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})]$ (**3**) and PPh_3 showed good catalytic activity in racemization of optically active secondary alcohols. The highest catalytic turnover frequency, $\text{TOF}=9.3 \text{ h}^{-1}$ (*ee* as low as 1.3% in 4 h at 95°C) was determined in racemization of (*S*)-1-phenylethanol with the $[\text{RuCl}_2(\text{bmim})(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})]$ (**3**) + PPh_3 catalyst (4 mol%) in toluene at 95°C .

Formation of ketones during racemization leads to a loss of the often expensive secondary alcohol substrate and it is therefore desirable to keep it to a minimum level. We have found that in case of (arene) $\text{Ru}(\text{NHC})$ -phosphine catalysts this can be achieved by proper choice of the solvent. Indeed, addition of isopropanol into reaction mixtures of (*S*)-1-phenylethanol racemization with **3** + PPh_3 catalyst, effectively suppressed acetophenone formation. Formation of acetophenone byproduct could be suppressed by using a toluene:isopropanol=5:1 mixture as solvent in which racemization of (*S*)-1-phenylethanol resulted in 3.4% *ee* and 3.5% yield of acetophenone. It is of practical significance that formation of acetophenone byproduct was suppressed to 3.5% by 17% v/v isopropanol in toluene.

DFT calculations on the possible reaction mechanism suggested the key role of an $[\text{Ru}(\text{NHC})(\eta^6\text{-arene})]^{2+}$ species in the catalytic cycle, with coordination of hydrogen on the chiral carbon atom of the alcohol to the $\text{Ru}(\text{II})$ center as the rate determining step.

In conclusion, during my PhD work I have developed new $\text{Ru}(\text{II})$ -*N*-heterocyclic carbene catalysts which showed good catalytic activity both in dehalogenation reaction of organic halogen compounds [156] and in racemization of optically active secondary alcohols [157].

7. IRODALOMJEGYZÉK

- [1] M. Hermann, Ueber die bei der technischen Gewinnung des Broms beobachtete flüchtige Bromverbindung, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1855**, 95, 211–225.
- [2] J. Lennard-Jones, J.A. Pople, A Survey of the Principles Determining the Structure and Properties of Molecules - The Factors Responsible for Molecular Shape and Bond Energies, *Discuss. Faraday Soc.*, **1951**, 9–18.
- [3] E.O. Fischer, A. Maasböl, On the Existence of a Tungsten Carbonyl Carbene Complex, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1964**, 3, 580–581.
- [4] R.R. Schrock, An "Alkylcarbene" complex of tantalum by intramolecular α -hydrogen abstraction, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 6796–6797.
- [5] A.J.I. Arduengo, R.L. Harlow, M. Kline, A stable crystalline carbene, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 361–363.
- [6] 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 Homogeneous Catalysis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1995**, 34, 2371–2374.
- [7] J.H. Teles, J.-P. Melder, K. Ebel, R. Schneider, E. Gehrler, W. Harder, S. Brode, D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, The Chemistry of Stable Carbenes-Benzoin-type condensations of formaldehyde catalyzed by stab, *Helv. Chim. Acta*, **1996**, 79, 61–83.
- [8] D. Enders, H. Gielen, G. Raabe, J. Runsink, J.H. Teles, Synthesis and Stereochemistry of the First Chiral (Imidazolinyldene)- and (Triazolinyldene)palladium(II) Complexes, *Chem. Ber.*, **1996**, 129, 1483–1488.
- [9] H. Kücükbay, B. Cetinkaya, S. Guesmi, P.H. Dixneuf, New (Carbene)ruthenium–Arene Complexes: Preparation and Uses in Catalytic Synthesis of Furans, *Organometallics*, **1996**, 15, 2434–2439.
- [10] R.H. Crabtree, NHC ligands versus cyclopentadienyls and phosphines as spectator ligands in organometallic catalysis, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 5451–5457.
- [11] R. Dorta, E.D. Stevens, N.M. Scott, C. Costabile, L. Cavallo, C.D. Hoff, S.P. Nolan, Steric and Electronic Properties of N-Heterocyclic Carbenes (NHC): A Detailed Study on Their Interaction with Ni(CO)₄, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 2485–2495.
- [12] S. Díez-González, N. Marion, S.P. Nolan, N-Heterocyclic Carbenes in Late Transition Metal Catalysis, *Chem. Rev.*, **2009**, 109, 3612–3676.
- [13] L. Cavallo, A. Correa, C. Costabile, H. Jacobsen, Steric and electronic effects in the bonding of N-heterocyclic ligands to transition metals, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 5407–5413.
- [14] T. Strassner, Electronic Structure and Reactivity of Metal Carbenes, *Top. Organomet. Chem.*, **2004**, 13, 1–20.
- [15] W.A. Herrmann, N-Heterocyclic Carbenes: A New Concept in Organometallic Catalysis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 1290–1309.
- [16] A.W. Waltman, T. Ritter, R.H. Grubbs, Rearrangement of N-heterocyclic carbenes involving heterocycle cleavage, *Organometallics*, **2006**, 25, 4238–4239.
- [17] P. de Frémont, N. Marion, S.P. Nolan, Carbenes: Synthesis, properties, and organometallic chemistry, *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, 253, 862–892.
- [18] D. Bourissou, O. Guerret, F.P. Gabbai, G. Bertrand, Stable Carbenes, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 39–91.

- [19] N. Marion, E.C. Ecarnot, O. Navarro, D. Amoroso, A. Bell, S.P. Nolan, (IPr)Pd(acac)Cl: An easily synthesized, efficient, and versatile precatalyst for C-N and C-C bond formation, *J. Org. Chem.*, **2006**, 71, 3816–3821.
- [20] 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.
- [21] J.C. Garrison, W.J. Youngs, Ag(I) *N*-heterocyclic carbene complexes: Synthesis, structure, and application, *Chem. Rev.*, **2005**, 105, 3978–4008.
- [22] M.A. Bennett, A.K. Smith, Arene ruthenium(II) complexes formed by dehydrogenation of cyclohexadienes with ruthenium(III) trichloride, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1974**, 233–241.
- [23] Csabai Péter, Lipidkeverékek hidrogénezése vizes közegben palládium(II)-alizarinvörös és ruténium(II)-kARBÉN komplex katalizátorokkal, PhD értekezés, **2004**.
- [24] P. Csabai, F. Joó, Synthesis and Catalytic Properties of New Water-Soluble Ruthenium(II)-*N*-Heterocyclic Carbene Complexes, *Organometallics*, **2004**, 23, 5640–5643.
- [25] K. Öfele, 1,3- Dimethyl-4-imidazolinyliDien-(2)-pentacarbonylchrom ein neuer Übergangsmetall-carben-komplex, *J. Organomet. Chem.*, **1968**, 12, 42–43.
- [26] H.-J.S. H.-W. Wanzlik, Direkt-Synthese eines Quecksilbersalz- Carben- Komplexes, *Angew. Chem.*, **1968**, 154.
- [27] S. Díez-González, ed., *N*-Heterocyclic Carbenes. From Laboratory Curiosities to Efficient Synthetic Tools, Royal Society of Chemistry, Cambridge, United Kingdom, **2011**.
- [28] C.S.J. Cazin, ed., *N*-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis and Organocatalysis. Catalysis by Metal Complexes, in: Vol. 3, Springer, Dordrecht, The Netherlands, **2011**.
- [29] M. Bortenschlager, J. Schütz, D. von Preysing, O. Nuyken, W.A. Herrmann, R. Weberskirch, Rhodium-NHC-complexes as potent catalysts in the hydroformylation of 1-octene, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 6233–6237.
- [30] N.B. Jokić, M. Zhang-Presse, S.L.M. Goh, C.S. Straubinger, B. Bechlars, W.A. Herrmann, F.E. Kühn, Symmetrically bridged bis-*N*-heterocyclic carbene rhodium (I) complexes and their catalytic application for transfer hydrogenation reaction, *J. Organomet. Chem.*, **2011**, 696, 3900–3905.
- [31] H. Syska, W.A. Herrmann, F.E. Kühn, Water-soluble carbene complexes as catalysts for the hydrogenation of acetophenone under hydrogen pressure, *J. Organomet. Chem.*, **2012**, 703, 56–62.
- [32] D. Jantke, M. Cokoja, A. Pöthig, W.A. Herrmann, F.E. Kühn, Synthesis and Characterization of Highly Water Soluble Ruthenium(II) and Osmium(II) Complexes Bearing Chelating Sulfonated *N*-Heterocyclic Carbene Ligands, *Organometallics*, **2013**, 32, 741–744.
- [33] J. Bosson, S.P. Nolan, *N*-Heterocyclic Carbene - Ruthenium Complexes for the Racemization of Chiral Alcohols, *J. Org. Chem.*, **2010**, 2039–2043.
- [34] J. Bosson, A. Poater, L. Cavallo, S.P. Nolan, Mechanism of racemization of chiral alcohols mediated by 16-electron ruthenium complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 13146–13149.
- [35] P. Nun, G.C. Fortman, A.M.Z. Slawin, S.P. Nolan, Ruthenium hydroxide complexes in the racemization of secondary alcohols, *Organometallics*, **2011**, 30, 6347–6350.
- [36] J.A. Fernández-Salas, S. Manzini, S.P. Nolan, A Cationic Ruthenium Complex for the Dynamic Kinetic Resolution of Secondary Alcohols, *Chem. - A Eur. J.*, **2014**, 20, 13132–13135.

- [37] H.M. Lee, T. Jiang, E.D. Stevens, S.P. Nolan, A cationic iridium complex bearing an imidazol-2-ylidene ligand as alkene hydrogenation catalyst, *Organometallics*, **2001**, 20, 1255–1258.
- [38] D. Janssen-Müller, C. Schlepphorst, F. Glorius, Privileged chiral *N*-heterocyclic carbene ligands for asymmetric transition-metal catalysis, *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, 46, 4845–4854.
- [39] W. Li, M.P. Wiesenfeldt, F. Glorius, Ruthenium-NHC-Diamine Catalyzed Enantioselective Hydrogenation of Isocoumarins, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139, 2585–2588.
- [40] S. Ibáñez, M. Poyatos, L.N. Dawe, D. Gusev, E. Peris, Ferrocenyl-Imidazolylidene Ligand for Redox-Switchable Gold-Based Catalysis. A Detailed Study on the Redox-Switching Abilities of the Ligand, *Organometallics*, **2016**, 35, 2747–2758.
- [41] E. Peris, Smart *N*-Heterocyclic Carbene Ligands in Catalysis, *Chem. Rev.*, **2017**, [acs.chemrev.6b00695](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00695).
- [42] J. Depasquale, N.J. White, E.J. Ennis, M. Zeller, J.P. Foley, E.T. Papish, Synthesis of chiral *N*-heterocyclic carbene (NHC) ligand precursors and formation of ruthenium (II) complexes for transfer hydrogenation catalysts, *Polyhedron*, **2013**, 58, 162–170.
- [43] 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.
- [44] E. Mas-Marzá, M.J. Page, M.K. Whittlesey, Catalysis by Metal Complexes, in: C.S.J. Cazin (Ed.), Vol. 32, Springer, Dordrecht, The Netherlands, **2011**: pp. 207–216.
- [45] W. Gil, A.M. Trzeciak, *N*-Heterocyclic carbene-rhodium complexes as catalysts for hydroformylation and related reactions, *Coord. Chem. Rev.*, **2011**, 255, 473–483.
- [46] M.K. Samantaray, M.M. Shaikh, P. Ghosh, Copper-free and amine-free Sonogashira coupling in air in a mixed aqueous medium by palladium complexes of N/O - functionalized *N*-heterocyclic carbenes, *J. Organomet. Chem.*, **2009**, 694, 3477–3486.
- [47] C. Fleckenstein, S. Roy, S. Leuthäuser, H. Plenio, Sulfonated *N*-heterocyclic carbenes for Suzuki coupling in water, *Chem. Commun.*, **2007**, 2870–2872.
- [48] A. Azua, S. Sanz, E. Peris, Water-soluble Ir(III) *N*-heterocyclic carbene based catalysts for the reduction of CO₂ to formate by transfer hydrogenation and the deuteration of aryl amines in water, *Chem. - A Eur. J.*, **2011**, 17, 3963–3967.
- [49] C.E. Czégényi, G. Papp, Á. Kathó, F. Joó, Water-soluble gold(I)–NHC complexes of sulfonated IMes and SIMes and their catalytic activity in hydration of alkynes, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2011**, 340, 1–8.
- [50] H.D. Velazquez, F. Verpoort, *N*-heterocyclic carbene transition metal complexes for catalysis in aqueous media, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41, 7032–7060.
- [51] L.-A. Schaper, S.J. Hock, W.A. Herrmann, F.E. Kühn, Synthesis and application of water-soluble NHC transition-metal complexes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 270–289.
- [52] E. Levin, E. Ivry, C.E. Diesendruck, N.G. Lemcoff, Water in *N*-Heterocyclic Carbene-Assisted Catalysis, *Chem. Rev.*, **2015**, 115, 4607–4692.
- [53] A. Almássy, C.E. Nagy, A.C. Bényei, F. 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.
- [54] H. Horváth, Á. Kathó, A. Udvardy, G. Papp, D. Szikszai, F. Joó, New Water-Soluble Iridium(I) – *N*-Heterocyclic Carbene – Tertiary Phosphine Mixed-Ligand Complexes as Catalysts of Hydrogenation and Redox Isomerization, *Organometallics*, **2014**, 33, 6330–6340.

- [55] H. Horváth, G. Papp, R. Szabolcsi, Á. Kathó, F. Joó, Water-Soluble Iridium-NHC-Phosphine Complexes as Catalysts for Chemical Hydrogen Batteries Based on Formate, *ChemSusChem*, **2015**, 8, 3036–3038.
- [56] F. Joó, Aqueous Organometallic Catalysis (Catalysis by Metal Complexes), in: Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, **2001**.
- [57] B. Cornils, W.A. Herrmann, eds., Aqueous-Phase Organometallic Catalysis, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2004**.
- [58] T. Campos-Malpartida, M. Fekete, F. Joó, Á. Kathó, A. Romerosa, M. Saoud, W. Wojtków, Redox isomerisation of allylic alcohols catalysed by water-soluble ruthenium complexes in aqueous systems, *J. Organomet. Chem.*, **2008**, 693, 468–474.
- [59] Á. Kathó, Z. Opre, G. Laurenczy, F. Joó, Water-soluble analogs of $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]$ and their catalytic activity in the hydrogenation of carbon dioxide and bicarbonate in aqueous solution, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2003**, 204–205, 143–148.
- [60] J. Elek, L. Nádasdi, G. Papp, G. Laurenczy, F. Joó, Homogeneous hydrogenation of carbon dioxide and bicarbonate in aqueous solution catalyzed by water-soluble ruthenium(II) phosphine complexes, *Appl. Catal. A Gen.*, **2003**, 255, 59–67.
- [61] I. Józai, F. Joó, Hydrogenation of aqueous mixtures of calcium carbonate and carbon dioxide using a water-soluble rhodium(I)–tertiary phosphine complex catalyst, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2004**, 224, 87–91.
- [62] G. Rivera, O. Elizalde, G. Roa, I. Montiel, S. Bernès, Fluorinated *N*-heterocyclic carbenes rhodium (I) complexes and their activity in hydrosilylation of propargylic alcohols, *J. Organomet. Chem.*, **2012**, 699, 82–86.
- [63] R.H. Grubbs, ed., Handbook of Metathesis, Vols. 1-3, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2003**.
- [64] S. Enthaler, R. Jackstell, B. Hagemann, K. Junge, G. Erre, M. Beller, Efficient transfer hydrogenation of ketones in the presence of ruthenium *N*-heterocyclic carbene catalysts, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, 691, 4652–4659.
- [65] X. Li, G. Wang, F. Chen, Y. Li, X. Chen, Z. Xue, Ruthenium (II) carbonyl chloride complexes containing pyridine-functionalised bidentate *N*-heterocyclic carbenes: Synthesis, structures, and impact of the carbene ligands on catalytic activities, *Inorg. Chim. Acta*, **2011**, 378, 280–287.
- [66] F. Alonso, I.P. Beletskaya, M. Yus, Metal-mediated reductive hydrodehalogenation of organic halides, *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 4009–4091.
- [67] A. Sisak, O.B. Simon, Dehalogenation Reactions, in: J.G. de Vries, C.J. Elsevier (Eds.), The Handbook of Homogeneous Hydrogenation, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2007**: pp. 513–546.
- [68] A.R. Pinder, The Hydrogenolysis of Organic Halides, *Synthesis*, **1980**, 6, 425–452.
- [69] T. Imamoto, Reduction of Saturated Alkyl Halides to Alkanes, in: B.M. Trost, I. Fleming (Eds.), Comprehensive Organic Synthesis, Vol. 8., Pergamon Press, London, **1991**: pp. 793–809.
- [70] M. Hudlicky, Reduction of Vinyl Halides to Alkenes, and of Aryl Halides and Related Compounds to Arenes, in: B.M. Trost, I. Fleming (Eds.), Comprehensive Organic Synthesis, Pergamon Press, London, **1991**: pp. 895–922.
- [71] I.D. Entwistle, W.W. Wood, Hydrogenolysis of Allyl and Benzyl Halides and Related Compounds, in: B.M. Trost, I. Fleming (Eds.), Comprehensive Organic Synthesis, Vol. 8, Pergamon Press, London, **1991**: pp. 955–981.
- [72] M.K. Whittlesey, E. Peris, Catalytic hydrodefluorination with late transition metal complexes, *ACS Catal.*, **2014**, 4, 3152–3159.

- [73] Z. Jin, C. Yu, X. Wang, Y. Wan, D. Li, G. Lu, Liquid phase hydrodechlorination of chlorophenols at lower temperature on a novel Pd catalyst, *J. Hazard. Mater.*, **2011**, *186*, 1726–1732.
- [74] A.G. Sutherland, One or More CH Bond(s) Formed by Substitution: Reduction of C-Halogen and C-Chalcogen Bonds, in: A.R. Katritzky, O. Meth-Cohn, C.W. Rees, S.M. Roberts (Eds.), *Comprehensive Organic Functional Group Transformations*, Vol.1, Pergamon, Oxford, **1995**; pp. 1–26.
- [75] N. V. Glinyanaya, V.S. Sabarov, N.I. Korotkikh, A.H. Cowley, R.R. Butorac, D.A. Evans, T.M. Pekhtereva, A.F. Popov, O.P. Shvaika, Syntheses of sterically shielded stable carbenes of the 1,2,4-triazole series and their corresponding palladium complexes: efficient catalysts for chloroarene hydrodechlorination, *Dalton Trans.*, **2014**, *43*, 16227–16237.
- [76] J. Chen, Y. Zhang, L. Yang, X. Zhang, J. Liu, L. Li, H. Zhang, A practical palladium catalyzed dehalogenation of aryl halides and α -haloketones, *Tetrahedron*, **2007**, *63*, 4266–4270.
- [77] M.S. Viciu, G.A. Grasa, S.P. Nolan, Catalytic dehalogenation of aryl halides mediated by a palladium/imidazolium salt system, *Organometallics*, **2001**, *20*, 3607–3612.
- [78] Z. Ahmadi, J.S. McIndoe, A mechanistic investigation of hydrodehalogenation using ESI-MS, *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 11488–11490.
- [79] M.E. Logan, M.E. Oinen, Dechlorination of aryl chlorides with sodium formate using a homogeneous palladium catalyst, *Organometallics*, **2006**, *25*, 1052–1054.
- [80] G. Chelucci, Hydrodehalogenation of halogenated pyridines and quinolines by sodium borohydride/*N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine under palladium catalysis, *Tetrahedron Lett.*, **2010**, *51*, 1562–1565.
- [81] O. Navarro, N. Marion, Y. Oonishi, R.A. Kelly III, S.P. Nolan, Suzuki–Miyaura, α -Ketone Arylation and Dehalogenation Reactions Catalyzed by a Versatile *N*-Heterocyclic Carbene–Palladacycle Complex, *J. Org. Chem.*, **2006**, *71*, 685–692.
- [82] O. Navarro, H. Kaur, P. Mahjoor, S.P. Nolan, Cross-Coupling and Dehalogenation Reactions Catalyzed by (*N*-Heterocyclic carbene)Pd(allyl)Cl Complexes, *J. Org. Chem.*, **2004**, *69*, 3173–3180.
- [83] J. Díaz, M.A. Esteruelas, J. Herrero, L. Moralejo, M. Oliván, Simultaneous Dehalogenation of Polychloroarenes and Chlorination of HSiEt₃ Catalyzed by Complexes of the Groups 8 and 9, *J. Catal.*, **2000**, *195*, 187–192.
- [84] S. Xie, E.M. Georgiev, D.M. Roundhill, Hydrogenolysis of carbon-chlorine bonds in carbon tetrachloride and trichlorofluoromethane in the presence of catalytic quantities of tris(triphenylphosphine) ruthenium(II) dichloride, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, *482*, 39–44.
- [85] A.C. Bényei, S. Lehel, F. Joó, Transfer hydrodehalogenation of organic halides catalyzed by water soluble ruthenium(II) phosphine complexes, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1997**, *116*, 349–354.
- [86] R. Marčec, Catalytic hydrodehalogenation of some organic halides by hydrogen transfer from lithium formate in the presence of ruthenium and rhodium complexes, *Croat. Chem. Acta*, **1990**, *63*, 203–206.
- [87] D. McKay, I.M. Riddlestone, S.A. Macgregor, M.F. Mahon, M.K. Whittlesey, Mechanistic study of Ru-NHC-catalyzed hydrodefluorination of fluoropyridines: The influence of the NHC on the regioselectivity of C-F activation and chemoselectivity of C-F versus C-H bond cleavage, *ACS Catal.*, **2015**, *5*, 776–787.
- [88] M.A. Esteruelas, J. Herrero, M. Oliván, Dehalogenation of hexachlorocyclohexanes and simultaneous chlorination of triethylsilane catalyzed by rhodium and ruthenium

- complexes, *Organometallics*, **2004**, 23, 3891–3897.
- [89] A. Sisak, O.B. Simon, K. Nyíri, Homogeneous catalytic hydrodechlorination of CFC and HCFC compounds, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2004**, 213, 163–168.
- [90] A.A. Peterson, K.A. Thoreson, K. McNeill, Phosphinorhodium-catalyzed dehalogenation of chlorinated and fluorinated ethylenes: Distinct mechanisms with triethylsilane and dihydrogen, *Organometallics*, **2009**, 28, 5982–5991.
- [91] M.A. Atienza, M.A. Esteruelas, M. Fernández, J. Herrero, M. Oliván, Dehalogenation of polychloroarenes with sodium formate in propan-2-ol catalyzed by $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, *New J. Chem.*, **2001**, 25, 775–776.
- [92] P. Kvintovics, B. Heil, J. Palágyi, L. Markó, Rhodium-phosphine complexes as homogeneous catalysts: Homogeneous catalytic hydrodehalogenation of organic halides by molecular hydrogen, *J. Organomet. Chem.*, **1978**, 148, 311–315.
- [93] M.L. Buil, M.A. Esteruelas, S. Niembro, M. Oliván, L. Orzechowski, C. Pelayo, A. Vallribera, Dehalogenation and hydrogenation of aromatic compounds catalyzed by nanoparticles generated from rhodium bis(imino)pyridine complexes, *Organometallics*, **2010**, 29, 4375–4383.
- [94] J. Li, X. Li, L. Wang, Q. Hu, H. Sun, C-Cl bond activation and catalytic hydrodechlorination of hexachlorobenzene by cobalt and nickel complexes with sodium formate as a reducing agent., *Dalton Trans.*, **2014**, 43, 6660–6666.
- [95] H. Yu, E.M. Kennedy, M.A. Uddin, B.Z. Dlugogorski, Catalytic hydrodehalogenation of halon 1211 (CBrClF_2) over γ -alumina-supported Ni, Pd and Pt catalysts, *Catal. Today*, **2004**, 88, 183–194.
- [96] G. Evdokimova, S. Zinovyev, A. Perosa, P. Tundo, Selectivity issues in the catalytic multiphase reduction of functionalized halogenated aromatics over Pd/C, Pt/C, and Raney-Ni, *Appl. Catal. A Gen.*, **2004**, 271, 129–136.
- [97] M.A. Keane, Hydrodehalogenation of haloarenes over Silica supported Pd and Ni: A consideration of catalytic activity/selectivity and haloarene reactivity, *Appl. Catal. A Gen.*, **2004**, 271, 109–118.
- [98] V. Isaeva, Y. Smirnova, V. Sharf, Silica immobilized Ru complexes with a different nuclear number as catalysts of the hydrodehalogenation reaction, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1995**, 91, 539–544.
- [99] C. Xia, J. Xu, W. Wu, X. Liang, Pd/C-catalyzed hydrodehalogenation of aromatic halides in aqueous solutions at room temperature under normal pressure, *Catal. Commun.*, **2004**, 5, 383–386.
- [100] J. Yang, M. Brookhart, Iridium-catalyzed reduction of alkyl halides by triethylsilane, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 12656–12657.
- [101] M.E. Cucullu, S.P. Nolan, T.R. Belderrain, R.H. Grubbs, Catalytic Dehalogenation of Aryl Chlorides Mediated by Ruthenium(II) Phosphine Complexes, *Organometallics*, **1999**, 18, 1299–1304.
- [102] A. Pyo, S. Kim, M.R. Kumar, A. Byeun, M.S. Eom, M.S. Han, S. Lee, Palladium-catalyzed hydrodehalogenation of aryl halides using paraformaldehyde as the hydride source: high-throughput screening by paper-based colorimetric iodide sensor, *Tetrahedron Lett.*, **2013**, 54, 5207–5210.
- [103] J. Moon, S. Lee, Palladium catalyzed-dehalogenation of aryl chlorides and bromides using phosphite ligands, *J. Organomet. Chem.*, **2009**, 694, 473–477.
- [104] S. Ogo, N. Makihara, Y. Kaneko, Y. Watanabe, pH-dependent transfer hydrogenation, reductive amination, and dehalogenation of water-soluble carbonyl compounds and alkyl halides promoted by Cp^*Ir complexes, *Organometallics*, **2001**, 20, 4903–4910.
- [105] <http://www.chem.science.unideb.hu/fogtar/sztereokem.html>.

- [106] H. Pellissier, Recent developments in dynamic kinetic resolution, *Tetrahedron*, **2008**, 64, 1563–1601.
- [107] O. Pàmies, J.-E. Bäckvall, Chemoenzymatic dynamic kinetic resolution, *Trends Biotechnol.*, **2004**, 22, 130–135.
- [108] M.-J. Kim, Y. Ahn, J. Park, Dynamic kinetic resolutions and asymmetric transformations by enzymes coupled with metal catalysis, *Curr. Opin. Biotechnol.*, **2002**, 13, 578–587.
- [109] Y. Ahn, S.-B. Ko, M.-J. Kim, J. Park, Racemization catalysts for the dynamic kinetic resolution of alcohols and amines, *Coord. Chem. Rev.*, **2008**, 252, 647–658.
- [110] Y. Blum, D. Czarkie, Y. Rahamim, Y. Shvo, (Cyclopentadienone)ruthenium carbonyl complexes - a new class of homogeneous hydrogenation catalysts, *Organometallics*, **1985**, 4, 1459–1461.
- [111] R. Karvembu, R. Prabhakaran, K. Natarajan, Shvo's diruthenium complex: a robust catalyst, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, 249, 911–918.
- [112] J.H. Koh, H.M. Jeong, J. Park, Efficient Catalytic Racemization of Secondary Alcohols, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39, 5545–5548.
- [113] D. Lee, E.A. Huh, M.-J. Kim, H.M. Jung, J.H. Koh, J. Park, Dynamic Kinetic Resolution of Allylic Alcohols Mediated by Ruthenium- and Lipase-Based Catalysts, *Org. Lett.*, **2000**, 2, 2377–2379.
- [114] G. Csjermyik, K. Bogár, J.-E. Bäckvall, New efficient ruthenium catalysts for racemization of alcohols at room temperature, *Tetrahedron Lett.*, **2004**, 45, 6799–6802.
- [115] M. Ito, A. Osaku, S. Kitahara, M. Hirakawa, T. Ikariya, Rapid racemization of chiral non-racemic sec-alcohols catalyzed by (η^5 -C₅(CH₃)₅)Ru complexes bearing tertiary phosphine-primary amine chelate ligands, *Tetrahedron Lett.*, **2003**, 44, 7521–7523.
- [116] M.J. Hateley, D.A. Schichl, H.-J. Kreuzfeld, M. Beller, Rhodium-catalysed racemisation of N-acyl α -amino acids, *Tetrahedron Lett.*, **2000**, 41, 3821–3824.
- [117] E.J. Ebberts, G.J.A. Ariaans, J.P.M. Houbiers, A. Bruggink, B. Zwanenburg, Controlled racemization of optically active organic compounds: Prospects for asymmetric transformation, *Tetrahedron*, **1997**, 53, 9417–9476.
- [118] J. Nyhlén, T. Privalov, J.-E. Bäckvall, Racemization of Alcohols Catalyzed by [RuCl(CO)₂(η^5 -pentaphenylcyclopentadienyl)]—Mechanistic Insights from Theoretical Modeling, *Chem. - A Eur. J.*, **2009**, 15, 5220–5229.
- [119] A. Dijkman, J.M. Elzinga, Y.X. Li, I.W.C.E. Arends, R.A. Sheldon, Efficient ruthenium-catalyzed racemization of secondary alcohols: Application to dynamic kinetic resolution, *Tetrahedron Asymmetry*, **2002**, 13, 879–884.
- [120] T.H. Riermeier, P. Gross, A. Monsees, M. Hoff, H. Trauthwein, Dynamic kinetic resolution of secondary alcohols with a readily available ruthenium-based racemization catalyst, *Tetrahedron Lett.*, **2005**, 46, 3403–3406.
- [121] M. Merabet-Khelassi, N. Vriamont, L. Aribi-Zouieueche, O. Riant, Racemization of secondary alcohols catalyzed by ruthenium: Application to chemoenzymatic dynamic resolution, *Tetrahedron Asymmetry*, **2011**, 22, 1790–1796.
- [122] O. Pàmies, J.-E. Bäckvall, Studies on the mechanism of metal-catalyzed hydrogen transfer from alcohols to ketones, *Chem. - A Eur. J.*, **2001**, 7, 5052–5058.
- [123] B. Martín-Matute, J.B. Åberg, M. Edin, J.-E. Bäckvall, Racemization of secondary alcohols catalyzed by cyclopentadienyl-ruthenium complexes: Evidence for an alkoxide pathway by fast β -hydride elimination-readdition, *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13, 6063–6072.
- [124] T. Jerphagnon, A.J.A. Gayet, F. Berthiol, V. Ritleng, N. Mršić, A. Meetsma, M. Pfeffer, A.J. Minnaard, B.L. Feringa, J.G. De Vries, Fast racemisation of chiral amines

- and alcohols by using cationic half-sandwich ruthena- and iridacycle catalysts, *Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*, 12780–12790.
- [125] M.J. Stirling, J.M. Mwansa, G. Sweeney, A.J. Blacker, M.I. Page, The kinetics and mechanism of the organo-iridium catalysed racemisation of amines, *Org. Biomol. Chem.*, **2016**, *14*, 7092–7098.
- [126] H. Cao, L.-H. Cai, C.-X. Wang, X.-H. Zhu, Z.-M. Li, X.-F. Hou, Ligand effect in racemization and dynamic kinetic resolution of alcohols: Mechanism on cymene ruthenium complexes, *J. Organomet. Chem.*, **2015**, *775*, 60–66.
- [127] R.A. Zelonka, M.C. Baird, Benzene Complexes of Ruthenium(II), *Can. J. Chem.*, **1972**, *50*, 3063–3072.
- [128] C.S. Allardyce, P.J. Dyson, D.J. Ellis, S.L. Heath, [Ru(η^6 -*p*-cymene)Cl₂(pta)] (pta = 1,3,5-triaza-7-phosphatricyclo[3.3.1.1]decane): a water soluble compound that exhibits pH dependent DNA binding providing selectivity for diseased cells, *Chem. Commun.*, **2001**, *2*, 1396–1397.
- [129] V. Cadierno, J. Francos, J. Gimeno, Selective ruthenium-catalyzed hydration of nitriles to amides in pure aqueous medium under neutral conditions, *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 6601–6605.
- [130] F. Joó, J. Kovács, Á. Kathó, A. C. Bényei, T. Decuir, D.J. Darensbourg, (Meta-Sulfonatophenyl) Diphenylphosphine, Sodium Salt and its Complexes with Rhodium (I), Ruthenium (II), Iridium (I), *Inorg. Synth.*, **1998**, *32*, 1–8.
- [131] W.A. Herrmann, C.W. Kohlpaintner, Syntheses of Water-Soluble Phosphines and their Transition Metal Complexes, *Inorg. Synth.*, **1998**, *32*, 8–25.
- [132] D.J. Daigle, 1,3,5-Triaza-7-Phosphatricyclo[3.3.1.1^{3,7}]Decane and Derivatives, *Inorg. Synth.*, **1998**, *32*, 40–45.
- [133] A. Romerosa, T. Campos-Malpartida, C. Lidrissi, M. Saoud, M. Serrano-Ruiz, M. Peruzzini, J.A. Garrido-Cárdenas, F. Garcia-Maroto, Synthesis, Characterization, and DNA Binding of New Water-Soluble Cyclopentadienyl Ruthenium (II) Complexes Incorporating Phosphines, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 1289–1298.
- [134] E. Fluck, J.-E. Förster, J. Weidlein, E. Hadicke, 1,3,5-Triaza-7-phosphaadamantan (Monophospha-urotropin), *Z. Naturforsch. B J. Chem. Sci.*, **1977**, 499–506.
- [135] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, Completion and refinement of crystal structures with SIR92, *J. Appl. Crystallogr.*, **1993**, *26*, 343–350.
- [136] G.M. Sheldrick, A short history of SHELX, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.*, **2008**, *64*, 112–122.
- [137] L.J. Farrugia, WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography, *J. Appl. Crystallogr.*, **1999**, *32*, 837–838.
- [138] S.P. Westrip, PubCIF: Software for editing, validating and formatting crystallographic information files, *J. Appl. Crystallogr.*, **2010**, *43*, 920–925.
- [139] C.F. Macrae, I.J. Bruno, J.A. Chisholm, P.R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. Van De Streek, P.A. Wood, Mercury CSD 2.0 - New features for the visualization and investigation of crystal structures, *J. Appl. Crystallogr.*, **2008**, *41*, 466–470.
- [140] A.D. Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 5648–5652.
- [141] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B*, **1988**, *37*, 785–789.
- [142] L.A. LaJohn, P.A. Christiansen, R.B. Ross, T. Atashroo, W.C. Ermler, Ab initio relativistic effective potentials with spin-orbit operators. III. Rb through Xe, *J. Chem. Phys.*, **1987**, *87*, 2812–2824.

- [143] Y. Zhao, D.G. Truhlar, The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: Two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other function, *Theor. Chem. Acc.*, **2008**, *120*, 215–241.
- [144] J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, Quantum Mechanical Continuum Solvation Models, *Chem.Rev.*, **2005**, *105*, 2999–3093.
- [145] G. Scalmani, M.J. Frisch, Continuous surface charge polarizable continuum models of solvation. I. General formalism, *J. Chem. Phys.*, **2010**, *132*, 114110–114115.
- [146] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B.G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H.P. Hratchian, J.V. Ortiz, A.F. Izmaylov, J.L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V.G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J.A. Montgomery, J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J.M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J.B. Foresman, D.J. Fox, Gaussian 09, Rev. D.01 Gaussian, Inc., Wallingford CT., **2009**.
- [147] C.R. Groom, I.J. Bruno, M.P. Lightfoot, S.C. Ward, The Cambridge structural database (Version 5.38, Update Feb, 2017), *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.*, **2016**, *B72*, 171–179.
- [148] X. Xie, H.V. Huynh, Tunable Dehydrogenative Amidation versus Amination Using a single Ruthenium-NHC Catalyst, *ACS Catal.*, **2015**, *5*, 4143–4151.
- [149] M.R.J. Elsegood, M.B. Smith, N.M. Sanchez-Ballester, Dichloro(η^6 -p-cymene)(triphenylphosphine)ruthenium(II), *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online*, **2006**, *E62*, m2838–m2840.
- [150] G. Papp, J. Csorba, G. Laurenczy, F. Joó, A charge/discharge device for chemical hydrogen storage and generation, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 10433–10435.
- [151] A. Boddien, F. Gärtner, C. Federsel, P. Sponholz, D. Mellmann, R. Jackstell, H. Junge, M. Beller, CO₂-“Neutral” hydrogen storage based on bicarbonates and formates, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 6411–6414.
- [152] J. Kothandaraman, M. Czaun, A. Goeppert, R. Haiges, J.-P. Jones, R.B. May, G.K.S. Prakash, G.A. Olah, Amine-free reversible hydrogen storage in formate salts catalyzed by ruthenium pincer complex without pH control or solvent change, *ChemSusChem*, **2015**, *8*, 1442–1451.
- [153] H. Horváth, G. Laurenczy, Á. Kathó, Water-soluble (η^6 -arene)ruthenium(II)-phosphine complexes and their catalytic activity in the hydrogenation of bicarbonate in aqueous solution, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, *689*, 1036–1045.
- [154] A. Bittermann, D. Baskakov, W.A. Herrmann, Carbene Complexes Made Easily: Decomposition of Reissert Compounds and Further Synthetic Approaches, *Organometallics*, **2009**, *28*, 5107–5111.
- [155] R.J. Sundberg, R.F. Bryan, I.F. Taylor, Jr., H. Taube, Nitrogen-Bound and Carbon-Bound Imidazole Complexes of Ruthenium Ammines, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, *96*, 381–392.
- [156] N. Marozsán, H. Horváth, A. Erdei, F. Joó, Dehalogenation of organic halides in aqueous media by hydrogen transfer from formate catalyzed by water-soluble Ru(II)-

- N*-heterocyclic carbene complexes, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2016**, 425, 103–109.
- [157] N. Marozsán, H. Horváth, É. Kováts, A. Udvardy, A. Erdei, M. Purgel, F. Joó, Catalytic racemization of secondary alcohols with new (arene)Ru(II)-NHC and (arene)Ru(II)-NHC-tertiary phosphine complexes, *Mol. Catal.*, **2018**, 445, 248–256.

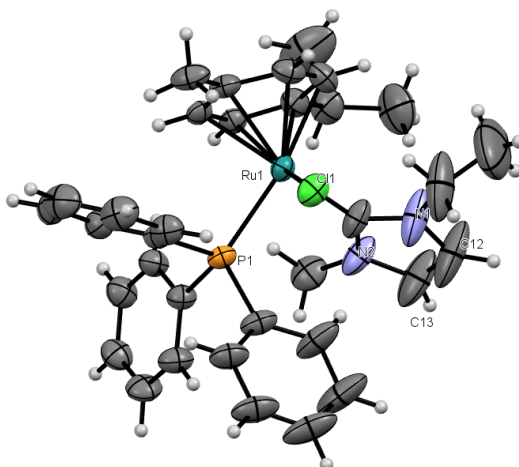
8. FÜGGELÉK

8.1. Röntgenszerkezeti adatok

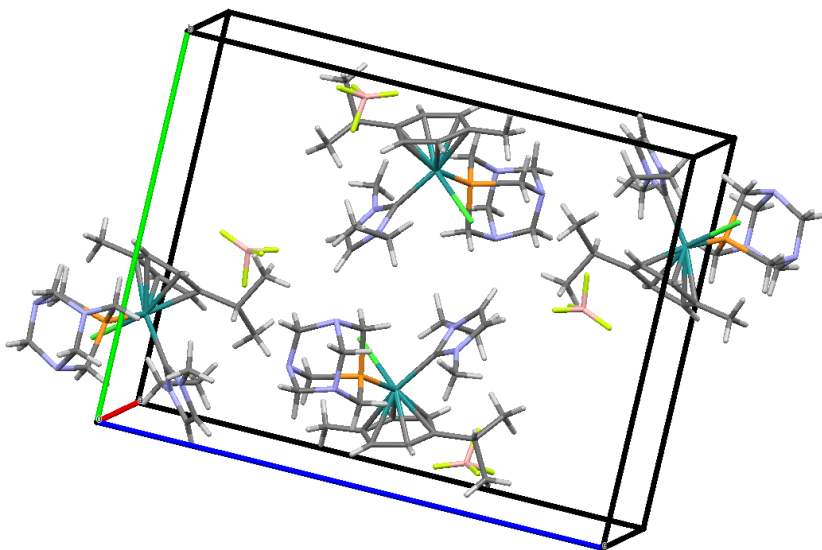
F1. táblázat Ru-NHC-komplexek röntgenszerkezeti adatai és a szerkezeti finomítások eredményei

	[RuCl ₂ (emim)(η ⁶ - <i>p</i> -cimol)] 4	[RuCl ₂ (bmim)(η ⁶ - C ₆ H ₆)] 5	[RuCl ₂ (emim)(η ⁶ - C ₆ H ₆)] 6	[RuCl(emim)(η ⁶ - <i>p</i> - cimol)(PPh ₃)]PF ₆ 7
Összegképlet	(C ₁₆ H ₂₄ Cl ₂ N ₂ Ru) ₂	C ₁₄ H ₂₀ Cl ₂ N ₂ Ru	C ₁₂ H ₁₆ Cl ₂ N ₂ Ru	C ₃₄ H ₃₉ ClF ₆ N ₂ P ₂ Ru
Molekulatömeg	416.34	388.29	360.24	788.13
Kristály méret(mm)	0.45×0.3×0.26	0.107×0.046×0.020	0.030×0.074×0.106	0.2×0.2×0.05
Hőmérséklet (K)	295(2)	298(2)	293(2)	297.0
λ (Å)	0.71073	1.54178	1.54178	1.54184
Kristályrendszer	triklin	monoklin	monoklin	monoklin
Térce csoport	<i>P</i> -1	<i>P</i> ₂ /n	<i>P</i> ₂ /c	<i>P</i> -1
Kristály jellemzői (szín, morfológia)	vörös, tömbös	vörös, tömbös	narancssárga, tömbös	marancssárga, tömbös
a (Å)	10.108(1)	8.5923(18)	8.484(2)	10.6987(4)
b (Å)	13.315(2)	8.093(3)	7.5124(14)	13.0592(4)
c (Å)	13.987(2)	21.894(5)	20.763(3)	13.6800(4)
α (°)	75.70(2)	90	90	88.568(2)
β (°)	70.360(12)	95.229(8)	97.071(12)	67.101(3)
γ (°)	72.37(1)	90	90	87.678(3)
V (Å ³)	1667.4(4)	1516.1(7)	1313.3(4)	1759.16(11)
Z	4	4	4	2
ρ _{calc} (mg/mm ³)	1.658	1.701	1.822	1.488
μ (mm ⁻¹)	1.256	11.503	13.224	5.675

Θ tartomány ($^{\circ}$)	2.068-26.58	4.05-66.82	4.291-66.819	6.774 to 146.472
	$-3 \leq h \leq 12$	$-7 \leq h \leq 10$	$-10 \leq h \leq 10$	$-13 \leq h \leq 13$,
Indexek	$-15 \leq k \leq 16$	$-9 \leq k \leq 9$	$-8 \leq k \leq 8$	$-15 \leq k \leq 16$,
	$-16 \leq l \leq 17$	$-26 \leq l \leq 26$	$-22 \leq l \leq 24$	$-11 \leq l \leq 16$
Teljes reflexiók száma	7270	15142	16318	13200
	[$R_{\text{int}}=0.035$]	[$R_{\text{int}}=0.0194$]	[$R_{\text{int}}=0.0378$]	[$R_{\text{int}}=0.0309$]
Független reflexiók	6737	2672	2326	6784
Figyelembe vett reflexiók	4946	2554	2160	5883
[$I > 2\sigma(I)$]				
$F(000)$	848	784	720	804
Adat/paraméterek/kényszer	6737/468/387	2672/174/0	2326/156/0	6784/3/421
Hiba	0.088	0.018	0.018	0.055
[$F^2 > 2\sigma(F^2)$]				
wR^2				
(minden adat, $wR(F^2)$)	0.2422	0.0447	0.0434	0.1581
GOF				
F^2	1.150	1.083	1.092	1.029
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$ ($\text{e}\text{\AA}^{-3}$)	1.022/ -0.622	0.263/-0.371	0.348/-0.297	0.96/-0.57
CCDC	1580042	1580043	1580044	1580045



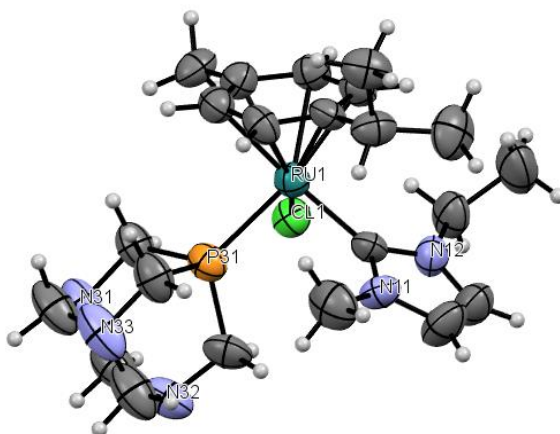
F1. ábra A $[\text{RuCl}(\text{emim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]$ (**7.PF₆**) komplex ORTEP diagramja (Az ábrán az ellipszoidok 50%-os valószínűségi szintet jelölnek a nem-hidrogén atomok esetében. Az aniont az áttekinthetőség érdekében nem tüntettük fel.)



F2. ábra $[\text{RuCl}(\text{emim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})(\text{pta})][\text{BF}_4]$ elemi cellája (**8.BF₄**)

F2. táblázat $[\text{RuCl}(\text{emim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})(\text{pta})][\text{BF}_4]$ (**8.BF₄**) komplex röntgenszerkezeti adatai és a szerkezeti finomítások eredményei

	$[\text{RuCl}(\text{emim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})(\text{pta})][\text{BF}_4]$ (8.BF₄)
Összegképlet	$\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{BClF}_4\text{N}_5\text{PRu}$
Molekulatömeg	624.86
Kristály méret (mm)	$0.35 \times 0.2 \times 0.1$
T (K)	298(2)
λ (Å)	0.71073
Kristályrendszer	monoklin
Tér csoport	$P2_1/c$
Kristály jellemzői (szín, morfológia)	narancssárga, prizma
a (Å)	9.299(1)
b (Å)	14.381(1)
c (Å)	18.776(3)
α (°)	90
β (°)	90.62(1)
γ (°)	90
V (Å ³)	2510.8(5)
Z	4
D_{calcd} (Mg m ⁻³)	1.653
μ (mm ⁻¹)	0.847
Θ tartomány (°)	2.591-25.474
Indexek	$-4 \leq h \leq 11$ $0 \leq k \leq 17$ $-22 \leq l \leq 22$
Teljes reflexiók száma	4964 [$R_{\text{int}}=0.047$]
Független reflexiók	4620
Figyelembe vett reflexiók [$I > 2\sigma(I)$]	1517
$F(000)$	1280
Adat/paraméterek/kényszer	4620/323/363
Hiba [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	0.1308
wR^2 (minden adat, $wR(F^2)$)	0.369
GOF F^2	0.954
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$ (eÅ ⁻³)	1.022/ -0.622
CCDC	1580046



F3. ábra A $[\text{RuCl}(\text{emim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})(\text{pta})][\text{BF}_4]$ (**8.BF₄**) komplex ORTEP diagramja
(Az ábrán az ellipszoidok 30%-os valószínűségi szintet jelölnek a nem-hidrogén
atomok esetében. A rendezetlen aniont az áttekinthetőség érdekében nem tüntettük
fel.)

8.2. Tudományos publikációk

Az értekezés témájához kapcsolódó közlemények

Angol nyelvű közlemények nemzetközi folyóiratban:

1. Natália Marozsán, Henrietta Horváth, Anikó Erdei, Ferenc Joó: **Dehalogenation of organic halides in aqueous media by hydrogen transfer from formate catalyzed by water-soluble Ru(II)-N-heterocyclic carbene complexes** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 425, 103-109, **2016** (IF. (2016): 4,211)
2. Natália Marozsán, Henrietta Horváth, Éva Kováts, Antal Udvardy, Anikó Erdei, Mihály Purgel, Ferenc Joó: **Catalytic racemization of secondary alcohols with new (arene)Ru(II)-NHC and (arene)Ru(II)-NHC-tertiary phosphine complexes** *Molecular Catalysis*, 445, 248-256, **2018** (IF. (2016): 4,211)

A közlő folyóiratok összesített impakt faktora: 8,422

A közlő folyóiratok összesített impakt faktora az értekezés témájához kapcsolódó közleményekre: 8,422

Az értekezés témakörében tartott előadások

1. Marozsán Natália: Királis alkoholok racemizációjának vizsgálata Ru(II)-komplex katalizátorokkal, „*Kiemelkedő tudományos diákköri munkák a DE TTK-n*”, DAB-TTK-TDK konferencia, 2012. április 27., Debrecen, Magyarország
2. Marozsán Natália: Királis alkoholok racemizációjának vizsgálata Ru(II)-komplex katalizátorokkal, 2012.évi *Kari Tudományos Diákköri Konferencia*, 2012. május 17., Debrecen, Magyarország
3. Horváth Henrietta, Szikszai Dorina, Erdei Anikó, Marozsán Natália, Kathó Ágnes, Joó Ferenc: Application of new iridium and ruthenium complexes in homogeneous catalytic reactions, 46. *Komplexxémiai Kollokvium*, 2012. május 21-23, Mátrafüred, Magyarország (38. oldal)

4. Marozsán Natália, Joó Ferenc: Királis alkoholok racemizációjának vizsgálata Ru(II)-komplex katalizátorokkal, *XXXV. Kémiai Előadói Napok*, 2012. október 29-31, Szeged, Magyarország (129. oldal)
5. Joó Ferenc, Czégény Csilla Enikő, Voronova Krisztina, Bunda Szilvia, Homolya Levente, Erdei Anikó, Marozsán Natália: Új eredmények a vizes közegű fémorganikus katalízisben, *49. Komplexkémiái Kollokvium*, 2015. május 26-28, Siófok, Magyarország (E17)
6. Marozsán Natália, Dr. Horváth Henrietta, Erdei Anikó, Prof. Dr. Joó Ferenc: Ru(II)-NHC komplexek katalitikus alkalmazása, *XXI. Nemzetközi Vegyészkonferencia 2015 (21th International conference on chemistry)*, 2015. szeptember 23-27, Csíksomlyó, Románia (49. oldal)

Az értekezés témakörében bemutatott posztetek

1. Henrietta Horváth, Natália Marozsán, Anikó Erdei, Gábor Papp, Ferenc Joó: Catalytic application of new iridium and ruthenium complexes in racemization of alcohols, *18th International Symposium on Homogeneous Catalysis (ISHC-18)*, 2012. július 9-13., Toulouse, Franciaország (Book of abstracts P084)
2. Henrietta Horváth, Natália Marozsán, Anikó Erdei, Gábor Papp, Ferenc Joó: Catalytic application of new iridium and ruthenium complexes in racemization of alcohols, *XXV. International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC25)*, 2012. szeptember 2-7., Lisszabon, Portugália (Book of abstracts PA99)
3. A. Erdei, N. Marozsán, H. Horváth, G. Papp, F. Joó: Racemization of secondary alcohols by new iridium and ruthenium complexes, *15. Österreichische Chemietage 2013*, Graz, Ausztria, 2013. szeptember 23-26., PO158
4. N. Marozsán, A. Erdei, H. Horváth, G. Papp, F. Joó: Optikailag tiszta alkoholok racemizációjának vizsgálata Ru(II)-komplex katalizátorokkal, *XIX. Nemzetközi Vegyészkonferencia 2013 (19th International conference on chemistry)*, Nagybánya, Románia, 2013. november 21-24., 113.o.

5. Erdei, H. Horváth, N. Marozsán, F. Joó: Irídium(I)-NHC komplexek katalitikus alkalmazása, *XX. Nemzetközi Vegyészkonferencia 2014 (20th International conference on chemistry)*, Kolozsvár, Románia, 2014. november 6-9., 100.o.
6. N. Marozsán, H. Horváth, A. Erdei, G. Papp, F. Joó: Vízoldható Ru(II)-NHC komplex katalizátorok alkalmazása hidrodehalogénezési reakciókban, *XX. Nemzetközi Vegyészkonferencia 2014 (20th International conference on chemistry)*, Kolozsvár, Románia, 2014. november 6-9. 113.o.