



1949

**Ir(I)-kARBén komplexekkel katalizált hidrogénezési –
dehidrogénezési reakciók – hidrogéntárolás szerves
vegyületekben**

Egyetemi doktori (PhD) értekezés

Szerző: Orosz Krisztina Andrea

Témavezető: Dr. Horváth Henrietta

DEBRECENI EGYETEM
Természettudományi és Informatikai Doktori Tanács
Kémia Tudományok Doktori Iskola
Debrecen, 2023.

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

Debrecen, 2023.

*.....
a jelölt aláírása*

*Tanúsítom, hogy **Orosz Krisztina Andrea** doktorjelölt **2018- 2022.** között a fent megnevezett Doktori Iskola **K/1** programjának keretében irányításommal végezte munkáját. Az értekezésben foglalt eredményekhez a jelölt önálló alkotó tevékenységével meghatározóan hozzájárult. Nyilatkozom továbbá arról, hogy a tézisekben leírt eredmények nem képezik más PhD disszertáció részét.*

Az értekezés elfogadását javasolom.

Debrecen, 2023..

*.....
a témavezető aláírása*

**Ir(I)-kARBén komplexekkel katalizált hidrogénezési –
dehidrogénezési reakciók – hidrogéntárolás szerves
vegyületekben**

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

Írta: *Orosz Krisztina Andrea* okleveles vegyészmérnök

Készült a Debreceni Egyetem Kémia Tudományok doktori iskolája
(Reakciókinetika és Katalízis programja) keretében

Témavezető: *Dr. Horváth Henrietta*

Az értekezés bírálói:

Dr.
Dr.

A bírálóbizottság:

elnök: Dr.
tagok: Dr.
Dr.
Dr.
Dr.

Az értekezés védésének időpontja: 20... ..

Köszönetnyilvánítás

Hálával tartozom témavezetőmnek, *Dr. Horváth Henrietta* tudományos főmunkatársnak önzetlen segítségéért. Köszönettel tartozom, hogy munkámat az elejétől fogva kimagasló szakértelemmel és odafigyeléssel irányította. Köszönöm a közös munka során nyújtott támogatását, végtelen türelmét és barátságát.

Külön köszönet illeti *Prof. Dr. Joó Ferenc* professor emeritust, aki mindvégig figyelemmel kísérte munkámat. Hálás vagyok hasznos tanácsaiért, amelyek nagyban hozzájárultak szakmai fejlődésemhez.

Köszönöm *Dr. Papp Gábor* egyetemi docensnek, hogy szaktudásával és értékes javaslataival folyamatosan segítette a munkámat.

Ezúton szeretnék köszönetet mondani *Dr. Bényei Attila* egyetemi docensnek és *Dr. Udvardy Antal* egyetemi adjunktusnak a röntgenkrisztallográfiai mérésekben és a kapott adatok kiértékelésében nyújtott segítségükért.

Köszönöm *Dr. Kathó Ágnes* segítségét és kimagasló szakmai megjegyzéseit.

Köszönettel tartozom *Dr. Czégéni Csillának*, *Dr. Timáriné Dr. Marozsán Natáliának*, *Némethné Kovács Henriettának*, *Szabados Annának*, akik munkám során sokat segítettek, baráti beszélgetéseikkel pedig támogattak céljaim elérésében. Köszönettel tartozom a Debreceni Egyetem Fizikai Kémiai Tanszék valamennyi dolgozójának.

Végül, de nem utolsó sorban szeretnék köszönetet mondani a *családomnak* és *barátaimnak*, - kiemelve *szüleimet*, *testvéremet* és a *kedvesemet* – akik mindvégig hittek bennem és erőn felül támogattak, bátorítottak az álmaim megvalósításában.

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

Köszönet illeti továbbá a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs alapot az anyagi támogatásért (NKFI-FK128333) és a Technológiai Minisztérium ED_18-1-2019-0028, Járműipari fejlesztési programját is.

A TKP2020-NKA-04 számú projekt a Nemzeti Kutatási Fejlesztési és Innovációs Alapból biztosított támogatással, a 2020-4.1.1-TKP2020 pályázati program finanszírozásában valósult meg.

Az értekezésben szereplő rövidítések magyarázata

[bmimH]Cl:	1-butil-3-metil-imidazólium klorid
[BnmimH]Cl:	1-benzil-3-metil-imidazólium klorid
CD₂Cl₂:	deuterált diklórmétán
CDCl₃:	deuterált kloroform
C₆D₆:	deuterált benzol
cod:	1,5-ciklooktadién
Cp*:	1,2,3,4,5-pentametilciklopentadienil
D₂O:	deutérium oxid
[emimH]Cl:	1-etil-3-metil-imidazólium klorid
ESI-MS:	elektrospray ionizációs tömegspektrometria
[hexmimH]Cl:	1-hexil-3-metil-imidazólium klorid
[IMesH]Cl:	1,3-(bisz(2,4,6-trimetilfenil)-imidazólium klorid
L1:	1,1'-metilén-bisz(3-benzil)imidazólium diklorid
L2:	1,1'-metilén-bisz(3-(2,4,6-trimetilbenzil)-imidazólium)diklorid
LOHCs:	Liquid Organic Hydrogen Carriers
MeOD:	deuterált metanol
[mmimH]Cl:	1,3-dimetil-imidazólium klorid
mtpmps-Na (b):	monoszulfonált trifenilfoszfin nátrium sója
mtppts-Na₃ (c):	trisulfonált trifenilfoszfin nátrium sója
NHC:	N-heterociklusos karbén
NMR:	mágneses magrezonancia spektroszkópia
[omimH]Cl:	1-oktil-3-metil-imidazólium klorid
PCy₃:	triciklohexilfoszfin
pta:	1,3,5-triaza-7-foszfaadamantán
TOF:	Turnover Frequency: óránkénti katalitikus ciklusszám (átalakult szubsztrátum [mol]) / (katalizátor [mol] × idő), h ⁻¹

TON: Turnover Number: katalitikus ciklusszám (átalakult szubsztrátum [mol]) / (katalizátor [mol])

[2,4,6-triMeBnmimH]Cl: 2,4,6-trimetilbenzil-3-metil-imidazólium klorid

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés, célkitűzések	1
2. Irodalmi előzmények	3
2.1. <i>N</i> -heterociklusos karbén ligandumok	3
2.2. Az <i>N</i> -heterociklusos karbének átmenetifémekkel alkotott komplexei	5
2.3. Ir(I)-NHC komplexek és alkalmazásuk különböző katalitikus folyamatokban...	6
2.4. Transzfer hidrogénezési reakciók <i>N</i> -heterociklusos karbént tartalmazó átmenetifém-komplexekkel	9
2.5. Hidrogénezési – dehidrogénezési folyamatok <i>N</i> -heterociklusos karbént tartalmazó átmenetifém-komplexekkel.....	12
2.6. Hidrogéntárolás.....	20
2.7. Di- <i>N</i> -heterociklusos karbént tartalmazó átmenetifém-komplexek és katalitikus alkalmazásuk.....	27
3. Kísérleti anyagok és módszerek	29
3.1. Felhasznált anyagok, vegyszerek.....	29
3.1.1. Felhasznált ligandumok előállítása	29
3.1.1.1. 1-metil-3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolium-klorid előállítása és jellemzése	29
3.1.1.2. Az [emimH][mtppps] ionpár előállítása és jellemzése	30
3.2. Az irídium komplexek előállítása	31
3.2.1. Általános szintézis módszer Ir(I)-NHC komplexek előállítására.....	31
3.2.1.1. [IrCl(cod)(mmim)] (1) komplex jellemzése	32
3.2.1.2. [IrCl(cod)(hexmim)] (4) jellemzése	32
3.2.1.3. [IrCl(cod)(omim)] (5) jellemzése	33
3.2.1.4. [IrCl(cod)(Bnmim)] (6) jellemzése	34
3.2.1.5. [IrCl(cod)(2,4,6-triMeBnmim)] (7) jellemzése	34
3.2.2. Általános szintézis módszer Ir(I)-NHC-foszfin komplexek előállítására	35
3.2.2.1. [Ir(cod)(mmim)(mtppps)] (1b) jellemzése	36
3.2.2.2. [IrCl(cod)(emim)(PPh ₃)] (2a) jellemzése	36
3.2.2.3. [IrCl(cod)(hexmim)(PPh ₃)] (4a) jellemzése	37
3.2.2.4. [Ir(cod)(hexmim)(mtppps)] (4b) jellemzése.....	38
3.2.2.5. Na ₂ [Ir(cod)(hexmim)(mtppts)] (4c) jellemzése	38
3.2.2.6. [Ir(cod)(omim)(mtppps)] (5b) jellemzése	39
3.2.2.7. [IrCl(cod)(Bnmim)(PPh ₃)] (6a) jellemzése	40

3.2.2.8. [Ir(cod)(Bnmim)(mtppps)] (6b) jellemzése.....	41
3.2.2.9. Na ₂ [Ir(cod)(Bnmim)(mtppts)] (6c) jellemzése	41
3.2.3. [Ir(cod)(emim)(mtppps)] (2b) szintézise és jellemzése	42
3.2.4. Általános szintézis módszer Ir-diNHC komplexek előállítására.....	42
3.2.4.1. Az [{IrCl(cod)} ₂ (μ ² -L1)] (8) jellemzése.....	43
3.2.4.2. Az [{IrCl(cod)} ₂ (μ ² -L2)] (9) jellemzése.....	44
3.2.5. Ir-diNHC-foszfín komplexek előállítása	44
3.2.5.1. Az [{Ir(cod)(mtppps)} ₂ (μ ² -L1)] (8b) jellemzése.....	45
3.2.5.2. Az Na ₄ [{Ir(cod)(mtppts)} ₂ (μ ² -L1)] (8c) jellemzése	45
3.3. Kísérleti módszerek	46
3.3.1. Transzfer hidrogénezési reakciók	46
3.3.2. Hidrogénezési reakciók	47
3.3.3. Dehidrogénezési reakciók	48
3.3.4. Dehidrogénezési – hidrogénezési katalitikus ciklus.....	49
3.3.5. Új Ir(I)-NHC és Ir(I)-NHC-foszfín komplexek szerkezetazonosítása	50
4. Eredmények és értékelésük	52
4.1. Új Ir(I)-N-heterociklusos karbén komplexek és foszfínnal szubsztituált változataik.....	52
4.1.1. N-heterociklusos karbént tartalmazó Ir(I) komplexek előállítása és jellemzése	53
4.1.2. Foszfint és N-heterociklusos karbént egyaránt tartalmazó Ir(I)-katalizátorok előállítása és jellemzése	54
4.1.3. Új Ir(I)-(μ ² -diNHC) komplexek előállítása és jellemzése.....	56
4.1.4. Vízoldható foszfín tartalmú, új Ir(I)-diNHC katalizátorok előállítása és jellemzése.....	56
4.2. Az Ir(I)-NHC és Ir(I)-NHC-foszfín komplexek egykristály röntgenkristallográfiás módszerrel meghatározott molekulaszervezetei	57
4.2.1. Az Ir(I)-karbén komplexek molekulaszervezete	57
4.2.2. Az Ir(I)-karbén-foszfín komplexek molekulaszervezete.....	59
4.2.3. Az [{IrCl(cod)} ₂ (μ ² -L1)] (8) és [{IrCl(cod)} ₂ (μ ² -L2)] (9) komplexek molekulaszervezete	62
4.3. Ketonok transzfer hidrogénezése Ir(I)-NHC és Ir(I)-NHC-foszfín komplexekkel	63
4.3.1. Az acetofenon 2-propanolról történő transzfer hidrogénezésének kinetikai tanulmányozása.....	71

4.3.2. A víz hatása az acetofenon 2-propanolról történő transzfer hidrogenezésére	75
4.4. Katalitikus reakciók tanulmányozása [$\{\text{IrCl}(\text{cod})\}_2(\mu^2\text{-diNHC})$] és [$\{\text{Ir}(\text{cod})(\text{szulfonált foszfin})\}_2(\mu^2\text{-diNHC})$] katalizátorokkal	82
4.4.1. Transzfer hidrogénezés mechanizmusa.....	84
4.5. Ketonok katalitikus hidrogenezése Ir(I)-NHC és Ir(I)-NHC-foszfin komplexekkel.....	86
4.6. Szekunder alkoholok katalitikus dehidrogenezése Ir(I)-NHC és Ir(I)-NHC-foszfin komplexekkel.....	90
4.7. Szekunder alkohol-keton alapú hidrogéntárolás Ir-komplex katalizátorok alkalmazásával.....	97
5. Összefoglalás.....	101
6. Summary	104
7. Irodalmi hivatkozások	107
8. Függelék.....	118

1. Bevezetés, célkitűzések

Napjaink egyik fő problémája az energiaválság, melynek oka az energiatermelés és az energiaigény közötti egyensúly megbomlása. A növekvő energiaigényt elsősorban a fosszilis tüzelőanyagok (kőolaj, földgáz, szén) felhasználásával próbálják fedezni, ugyanakkor ezeknek a mennyisége véges, az égéstermékei pedig nagymértékben hozzájárulnak az üvegházhatáshoz, és a globális felmelegedéshez. Ennek következtében egyre nagyobb figyelmet fordítanak a megújuló energiaforrások (szél-, víz-, napenergia, biomassza) alkalmazására, de széleskörű elterjedésük útjában gazdasági okok állnak, valamint a hatásfokuk messze elmarad a fosszilis tüzelőanyagokétól. Ezeknek a problémáknak ígéretes megoldása lehet a hidrogénben való energiátárolás, mert a tárolt energia felszabadítása üzemanyag cellákban viszonylag egyszerűen megvalósítható, és az egyetlen égéstermék a víz.

A hidrogén reverzibilis tárolására az egyik gyakran vizsgált lehetőség a hangyasav – szén-dioxid egyensúlyon alapul. A másik felhasználható reakció a formiát bontás-hidrogénkarbonát redukció, ami lúgos kémhatású vizes közegben valósítható meg. A *MTA-DE Redoxi- és Homogén Katalitikus Reakciók Mechanizmusa Kutatócsoport* munkatársai intenzív kutatást folytatnak mindkét területen, és ezekhez a reakciókhoz pl. *N*-heterociklusos karbént tartalmazó Ir(I)-katalizátorokat használnak.

A hangyasav vagy annak sója mellett előtérbe kerülnek azonban olyan szerves vegyületek (pl. *szekunder alkoholok*, *kinolinszármazékok*) is, melyek dehidrogénezésével viszonylag nagyobb mennyiségű hidrogén szabadítható fel; ugyanakkor a képződő vegyület hidrogénezésével visszanyerhető a kiindulási anyag.

A tervezett kutatásaim egyik célja a keton – szekunder alkohol folyékony hidrogéntároló rendszerek vizsgálata volt. A terület maga nem ismeretlen, de

jól működő, stabil rendszer, ami reverzibilis reakciókon alapulna még nem ismert. Terveim között szerepelt egy adalékanyag-mentes szekunder alkohol dehidrogénezésen, keton hidrogénezésen alapuló katalitikus hidrogéntároló/fejlesztő ciklus kialakítása.

Ennek megvalósításához mindkét részfolyamat részletes vizsgálatát terveztem oly módon, hogy katalizátorként az *N*-heterociklusos karbént tartalmazó Ir(I)-komplexek (Ir-NHC) mellett olyanokat is használok, melyek NHC-t és foszfint (Ir-NHC-foszfin) egyaránt koordinálnak. Szintézisükhöz részben ismert *N*-heterociklusos karbén prekursorokat ([mmimH]Cl, [BnmimH]Cl, [emimH]Cl, [bmimH]Cl, stb.) részben pedig új, esetenként kétfogú NHC ligandumokat alkalmaztam. A folyékony szerves hidrogéntároló rendszerek esetében a katalizátorok vízzoldhatósága nem alapvető követelmény, de a katalizátor visszanyerése és többszöri felhasználása miatt hasznos lehet, ezért vízzoldható irídium katalizátorok előállítása is szerepelt a terveim között.

Az egyik részfolyamat, a ketonok redukciója abból a szempontból is fontos, hogy a reakció termékei az alkoholok, amelyek gyógyszerhatóanyagok, aromák, illatanyagok, valamint növényvédőszer építőelemei. Előállításuk (a hidrogén gázzal történő művelet helyett) biztonságosabban megoldható transzfer hidrogénezéssel, amely során a hidrogént valamilyen más hidrogénforrás szolgáltatja, mint például az oldószer (2-PrOH, HCOOH). Céljaim között szerepelt az Ir-NHC és Ir-NHC-foszfin komplexek katalitikus aktivitásának a tanulmányozása nemcsak a ketonok hidrogénezésében, de hidrogénátviteli reakcióiban is.

2. Irodalmi előzmények

2.1. *N*-heterociklusos karbén ligandumok

Az *N*-heterociklusos karbének (NHC) laboratóriumi érdekességből modern vegyületekké fejlődtek, és kétségtelen, hogy jelentős hatást gyakoroltak a kémiai tudományra.¹ Óriási népszerűségüket az egyszerű előállíthatóságuknak, kiváló koordinációs készségüknek, illetve a könnyű szerkezeti variálhatóságuknak köszönhetik. A karbényűrű szénatomjain és a nitrogénatomon lévő csoportok könnyedén és sokféleképpen kombinálhatóak. Az átmenetifém-NHC komplexek könnyen előállíthatók, és általában erős M-C kötések tartalmazzák.

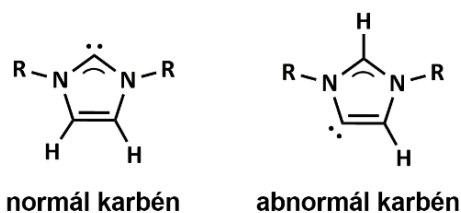
A karbének elektromosan semleges szerves molekulák, amelyeknek külső elektronhéján 6 elektron található, és elektronhiányos szénatomot tartalmaznak. A vegyértékelektronok közül négy kötésben vesz részt, a maradék kettő pedig spin állapotuk alapján lehet ellentétes (szingulett), illetve azonos előjelű (triplett). Maga a karbének nagyon reaktív, és nehezen stabilizálhatóak, ebből kifolyólag nagyon sokáig nem is izolálták őket.

Annak ellenére, hogy már 1835-ben próbálkoztak szintézissel², a szabad, koordinálatlan karbén izolálása és egyértelmű jellemzése elmaradt egészen az 1980-as évek végén és az 1990-es évek elején végzett úttörő tanulmányokig.³

Az 1988-as publikációban Bertrand és munkatársai az első izolálható karbén előállításáról számoltak be, melyet a szomszédos foszfor- és szilícium-szubsztituensekkel való kedvező kölcsönhatások stabilizáltak.⁴ Három évvel később Arduengo és társai beszámoltak egy izolálható és „palackozható” karbénról, amely egy nitrogén-heterociklusba épül be.⁵ Egy nagy térkitöltésű adamantil részt kapcsoltak a nitrogénhez, ami jelentős mértékben hozzájárult az NHC stabilitásához. Arduengo-t Wanzlick⁶ és Öfele⁷ korábbi alapos

tanulmányai inspirálták, amiben leírták, hogy az imidazólium és pirazólium alapú karbének stabil komplexet képeztek néhány átmenetifém-mel.

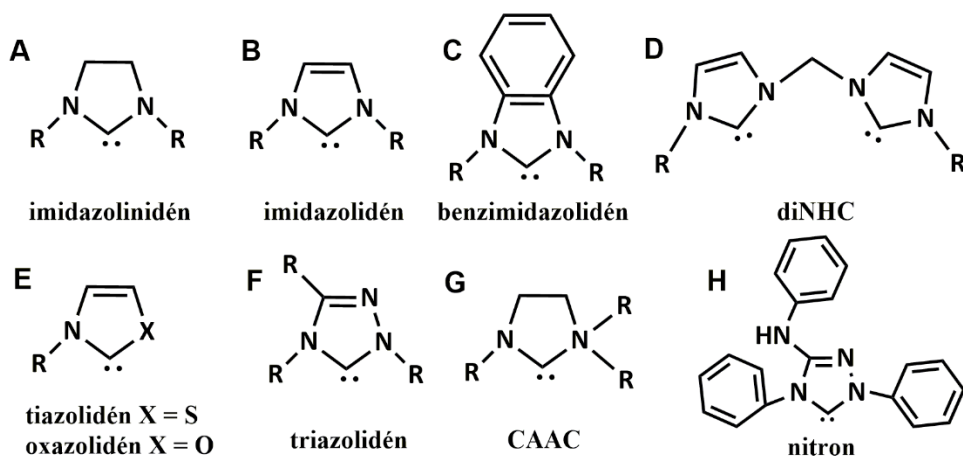
A karbének stabilitását a karbén-szénatomhoz kapcsolódó szubsztituensek elektronikus és szterikus tulajdonságai határozzák meg. Elektronikus hatáson az induktív és a mezomer effektust értjük. A karbén stabilitás növelésének másik módja az aktív karbén-szén centrumának árnyékolása nagy térkitöltésű csoportokkal.⁸ Ezeket a karbén stabilizálás általános elveinek nevezzük, melyek minden NHC ligandumra érvényesek, ugyanakkor az egyes hatások jelentősége vegyületről vegyületre változik. Például a heteroaromás vegyületekből származó karbének stabilisabbak a részleges aromasságuk miatt.⁹ Felismerték azt is, hogy nincs szükség két szomszédos nitrogén atomra ahhoz, hogy a karbén centrumot stabilizálják.¹⁰ Megkülönböztetünk abnormál karbéneket, melyekről akkor beszélünk amikor a karbén centrum alternatív pozícióban alakul ki, ezt mutatja az 1. ábra.¹¹



1. ábra: Normál és abnormál karbének szerkezete

Változatosságukra utal, hogy alternatív heteroatomokat (S, O) tartalmazó *N*-heterociklusos karbéneket is szintetizáltak.¹² Ugyanakkor szintén jelentős figyelmet kaptak/kapnak a Bertrand és munkatársai által publikált ciklikus (alkil)(amino) karbének (CAAC).¹³ A klasszikus *N*-heterociklusos karbének leggyakoribb típusai imidazolból, benzimidazolból, imidazolinból és 1,2,4-triazolból származnak, melyeknél a karbén-kötés a két nitrogén közötti szénatomon alakul ki, csak úgy, mint a nem klasszikus típusúaknál. A különbség abban rejlik, hogy a nem klasszikus típusú karbének a két

nitrogénen kívül más atomokat is tartalmazhatnak (S, O) akár nagyobb mennyiségben is. A doktori munkám során klasszikus (imidazolidén származékok, di-NHC {két egyforma karbén összekapcsolása egy metilén hídral}) karbéneket alkalmaztam Ir-karbén komplexek előállítására.



2. ábra: Néhány klasszikus (A-D) és nem klasszikus (E-H) *N*-heterociklusos karbén

Az átmenetifémek kiváló ligandumaiként az *N*-heterociklusos karbén ligandumok alkalmazása lehetővé vált számos katalitikus folyamatban, míg a főcsoport elemeivel való koordinációjuk és a szerves katalizátorok reakcióképessége új kutatási területeket nyitott meg.

2.2. Az *N*-heterociklusos karbének átmenetifémekkel alkotott komplexei

A stabil *N*-heterociklusos karbének felfedezése óta az NHC ligandumok használata a kémiában gyorsan fejlődött. Ezeket az érdekes vegyületeket túlnyomórészt a fémorganikus kémiában alkalmazzák különböző fémcentrumok ligandumaiként és különféle szerves átalakulások katalizátoraiként. Különösen az átmenetifém-karbén komplexek kaptak széleskörű figyelmet.¹⁴ Ismert, hogy az *N*-heterociklusos karbének stabil

komplexeiket képeznek számos átmenetifémmel, mint például palládiummal, ródiummal, ruténiummal és irídiummal. A karbéneket széles körben használják a foszfin ligandumok helyettesítésére.

A karbénekkel képzett komplexek fém-szén kettős kötést tartalmaznak, az általános képletük: $L_nM=CR_2$. A karbén ligandumokat úgy tekintjük, hogy mindkét elektron a kisebb energiájú sp^2 pályán van és $p(C)$ pálya üres, tehát szingulett állapotban vannak. A koordinált karbén két csoportra bonthatóak a Fischer-féle és a Schrock-féle karbénekre. A Fischer-féle karbének központi fémje alacsony oxidációs állapotban van, továbbá π -akceptor L ligandumok (CO) és a karbén-szénatomon lévő π -donor R-csoportok (OMe) jellemzik. Ezen típusú karbének elektrofil jellegűek. Ezzel szemben a Schrock-féle karbénekben a központi fém korai átmenetifém (a periódusos rendszer III., IV., V., VI., VII. mellékcsoport elemei), ami magas oxidációs állapotban van és maga a karbén nukleofil jellegű. Ugyanakkor mindkét karbén típus esetén a σ -kötés kialakulásában a ligandum C (sp^2) pályáján lévő nemkötő e^- -pár vesz részt. A különbség azonban a viszontkoordinációban van. A Fischer-féle karbén esetén az e^- -pár inkább a fématom közelében marad, míg a Schrock-féle karbén esetén az e^- -pár a karbén-szén közelében helyezkedik el.¹⁵

2.3. Ir(I)-NHC komplexek és alkalmazásuk különböző katalitikus folyamatokban

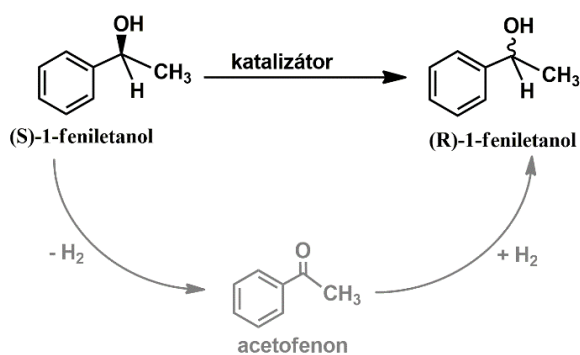
Az irídium komplexeknek fontos szerepe van a homogén katalízisben, sokoldalúságuk miatt, számos reakció katalizátoraként alkalmazhatóak. A kutatócsoportunk egyik fő kutatási témája a vízzel oldható átmenetifém komplexek előállítása, vizsgálata és felhasználása katalitikus reakciókban. Az elmúlt években az egyik fő fókusz az Ir(I)-katalizátorok szintézise volt katalitikus céllal. Például Horváth és munkatársai számos $[Ir(NHC)(\eta^4\text{-cod})(L)]$ (NHC = bmim, emim; L = Cl^- , H_2O , $mtp\text{pms-Na}$, $mtp\text{pts-Na}_3$ vagy

pta) általános képletű komplexet állítottak elő, és katalitikus tulajdonságaikat vízben végzett hidrogénezési és redox izomerizációs reakciókban vizsgálták. Ezek az $[\text{Ir}(\text{NHC})(\eta^4\text{-cod})(\text{L})]$ típusú komplexek aktív hidrogénező katalizátorai a vízőldható szubsztátumok, például maleinsav, fumársav, itakonsav, illetve a többszörösen szubsztituált $\text{C}=\text{C}$ kettős kötést tartalmazó metil-maleinsav és metil-fumársav hidrogénezésének vizes közegben enyhe reakciókörülmények ($60\text{ }^\circ\text{C}$, $0,8\text{ bar H}_2$) között.¹⁶ Az említett vízőldható karbonsavak biológiai fontos molekulák, az elő szerkezetben az anyagcsere folyamatok alapvető szereplői, melyek telítetlen kötéseit para hidrogénnel (spinjei ellentétes irányúak) telítve, az orvosdiagnosztikában alkalmazott mágnesesen jelzett vegyületekhez jutunk. A para hidrogén előállítása körülményes, ugyanakkor reakciókészsége megegyezik a normál hidrogénnel, ezért a biomolekulák hidrogénezését a klasszikus hidrogénezési reakciókkal tárták fel. Az $\text{Na}_2[\text{Ir}(\text{cod})(\text{emim})(\text{mtppts})]$ komplexszel nagyobb nyomáson megismételve a karbonsavak atmoszférikus nyomáson végzett hidrogénezési reakcióit¹⁶ megállapították, hogy $5\text{--}10\text{ bar H}_2$ nyomás alkalmazásával a reakciók gyorsabban és nagyobb konverziókkal játszódtak le.¹⁷ Az allil-alkoholok redox izomerizációs reakcióiban $\text{Na}_2[\text{Ir}(\text{bmim})(\mu^4\text{-cod})(\text{mtppts})]$ és az $[\text{Ir}(\text{bmim})(\eta^4\text{-cod})(\text{pta})]\text{Cl}$ komplexekkel enyhe körülmények között ($80\text{ }^\circ\text{C}$) végzett tanulmányozásakor azt találták, hogy a redox izomerizáció során hidrogénnel történő aktiválásra nem volt szükség, a reakciók bázisadalék nélkül játszódtak le, ami az eljárás előnyös jellemzője, ugyanakkor argon atmoszférában a reakciók teljesen szelektívek voltak a megfelelő ketonra vagy aldehidre nézve.¹⁶

Ezenkívül az $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{emim})(\text{mtpms})]$ komplex kiemelkedő aktivitással katalizálta a bikarbonát hidrogénezését, valamint a formiát dehidrogénezését, ami reverzibilis H_2 tárolási/szállítási folyamatot tett lehetővé

NaHCO₃/NaHCO₂ vizes oldatában.^{18,19} A kapott eredmények részletes ismertetésre a 2.6. *alfejezetben* térek ki.

További vizsgálatok azt mutatták, hogy az Ir(I)-NHC-foszfin komplexek aktív katalizátorai a szekunder alkoholok racemizációjának. A racemizáció katalitikus dehidrogénezési/hidrogénezési eljárásnak tekinthető, az enantiomer tiszta alkohol dehidrogéneződik, ezt követően pedig a képződő ketonra történik a hidrogénátvitel, ahogy az a 3. ábrán látható.



3. ábra: (S)-1-feniletanol racemizációjának egyenlete

Az (S)-1-feniletanol racemizációja során azt tapasztalták, hogy a folyamat sebességmeghatározó lépése a dehidrogénés és a közttermékként képződő keton, nevezetesen az acetofenon felhalmozódik a reakció lejárásakor. Ez a megfigyelés egy jelentős problémára mutatott rá, ugyanis a keton felhalmozódása a kívánt és drága alkohol elvesztéséhez vezet, mert az acetofenon hidrogénezése egy sokkal lassabb folyamatban játszódik le. Emiatt szükséges a melléktermék képződést a lehető legalacsonyabb szinten tartani. Azt találták, hogy az oldószer megfelelő megválasztásával (toluol:2-PrOH 6:1 arányú elegye) a folyamat során képződő keton mennyisége jelentősen csökkenthető.^{20,21} Ezen megállapítások arra indítottak, hogy a ketonok hidrogén átviteli reakcióit alaposabban tanulmányozzam.

2.4. Transzfer hidrogénezési reakciók *N*-heterociklusos karbént tartalmazó átmenetifém-komplexekkel

A ketonok transzfer hidrogénezése egy fontos szintetikus eljárás, melynek során ketonból alkohol képződik. Az alkoholok önmagukban is értékes termékek vagy intermedierek gyógyszerek, illatanyagok, növényvédőszer stb. szintézisében. A transzfer hidrogénezési eljárásokban hidrogéngáz helyett hidrogéndonorokat, például hangyasavat, formiátsók vizes oldatait vagy megfelelő alkoholokat (2-PrOH) alkalmaznak. A transzfer hidrogénezés előnye a hidrogénnel végzett redukcióval szemben, hogy H-donort használnak, mely általában folyékony és sokkal kevésbé gyúlékony, mint a gáznemű H₂.



4. ábra: Ketonok transzfer hidrogénezésének általános sémája

Ketonok transzfer hidrogénezését számos átmenetifém komplex (pl. Ru-,^{22–34} Rh-,^{35–37} Ir-^{16,18,19,38–54} fémiont tartalmazók) katalizálja, és ezen reakciók jelentőségét, valamint a kapott eredményeket kiváló összefoglalók tárgyalják.^{22–25,41–43,55}

A hidrogénátviteli reakciókban leggyakrabban tercier foszfint tartalmazó homogén katalizátorokat alkalmaznak, de *N*-heterociklusos karbént (NHC) tartalmazó komplexek is egyre nagyobb számban jelennek meg.^{56–61} Az irídium komplexek szintén nagy múltra tekintenek vissza a transzfer hidrogénezésben.^{16,18,19,38–54}

Nolan és munkatársai a Crabtree katalizátorban, [Ir(cod)(py)(PCy₃)]PF₆, lévő PCy₃ ligandumot különböző karbénekkel (NHC: ICy = 1,3-bisz(ciklohexil)imidazol-2-ilidén, IPr = 1,3-bisz(2,6-diizopropil-fenil)-imidazol-2-ilidén, IMes = 1,3-bisz(2,4,6-trimetil-fenil)-imidazol-2-ilidén és

SIMes = 4,5-dihidro- 1,3-bisz(2,4,6-trimetilfenil)imidazol-2-ilidén) helyettesítették, ezáltal az $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{py})(\text{NHC})]\text{PF}_6$ általános képletű komplexeket nyerték. Majd tanulmányozták azok katalitikus aktivitását olefinek hidrogénezésében ill. ketonok transzfer hidrogénezésében. Elmondható, hogy mindkét reakció típus esetén a foszfin NHC ligandummal való helyettesítése növelte a komplexek stabilitását és a hidrogénező aktivitásukat.^{51,52}

Peris és társai $\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{(III)}}(\text{NHC})$ komplexet alkalmaztak ketonok transzfer hidrogénezésére, ahol a hidrogénforrás 2-propanol volt. A mérések azt mutatták, hogy a ciklohexanon transzfer hidrogénezése enyhe reakciókörülmények között (szobahőmérséklet, 15 perc) teljesen végbe ment. Azt a megfigyelést tették, hogy a reakció lejátszódásához bázisra nem volt szükség. A katalizátor aktiválásához AgOTf (ezüst-trifluormetánszulfonát) hozzáadása szükséges, mely hozzájárul a halogenid ligandumok eltávolításához és a megfelelő triflát csoportok kialakulásához. A $\text{Cp}^*\text{IrCl}_2(\text{I}^{\text{nBu}})$ ($\text{I}^{\text{nBu}} = 1,3\text{-di-}n\text{-butil-imidazolidén}$) komplex az alifás ketonok (ciklohexanon, 2-butanon) hidrogénezésében aktívabb volt, mint az aromás ketonok (acetofenon, benzofenon) esetén (0,1 mol% kat., 0,45 M szubsztrátum, szobahőmérséklet). A ciklohexanon 8 óra alatt 99%-os konverzióval alakult át ciklohexanollá, míg az acetofenon és a benzofenon redukciója 50% volt 8 óra elteltével. Ennek a megállapításnak a megmagyarázására további kísérleteket nem végeztek.⁶²

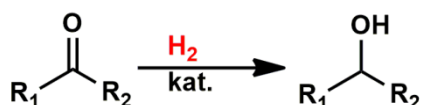
Oro és munkatársai a ketonok, köztük az acetofenon transzfer hidrogénezését $\text{Ir}(\text{I})\text{-NHC}$ katalizátorokkal tanulmányozták, és hidrogéndonorként 2-propanolt alkalmaztak (4. ábra). A ciklohexanon esetében az optimális szubsztrátum/katalizátor/bázis arány 1000/1/5 volt (80 °C-on, KOH bázissal), a leghatékonyabb katalizátornak pedig az $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{NCCH}_3)(1\text{-metil-3-(2'-metoxi-benzil)-imidazol-2-ilidén})]^+$ bizonyult.

Későbbi tanulmányaik szerint Ir(III)-bisz-NHC komplexeket szintén szintetizáltak, melyeket ketonok transzfer hidrogénezésének katalizátoraként alkalmaztak.^{39,40} Ezek közül az $[\text{Ir}(\text{I})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2\{\kappa^2\text{C,C'}\text{-bisz}(\text{NHC}^{\text{Me}})\}]\text{BF}_4$ (NHC^{Me} = metilén-bisz(*N*-metil)imidazol-2-ilidén) katalizátort használták az acetofenon transzfer hidrogénezésében, ami 98%-os konverziót eredményezett 5 óra alatt, (S/C = 100 mellett) 2-propanolban, 80 °C-on.⁴⁰

Az *N*-heterociklusos karbén ligandumok Ir(I)-NHC komplexek katalitikus tulajdonságaira gyakorolt elektronikus és szterikus hatásának megállapítása céljából Kühn és munkatársai részletesen vizsgálták az acetofenon transzfer hidrogénezését 2-PrOH-ról, különféle imidazol-, benzimidazol- és imidazolidin-alapú NHC-ligandumokat tartalmazó Ir(I)-NHC-katalizátorokkal.⁵⁰ Megállapították, hogy a komplexek katalitikus aktivitása csökkent az *N*-heterociklusos karbén ligandumok térigényének növekedésével. Az $[\text{IrCl}(\text{cod})(1,3\text{-diciklohexil-imidazólium})]$ katalizátor volt a legaktívabb az acetofenon hidrogén átviteli reakciójában, ezért ezzel a komplexszel további kísérleteket végeztek. A szubsztrátumokat úgy választották ki, hogy elektrondonor és elektronvonzó csoportokat egyaránt tartalmazzanak. Arra a következtetésre jutottak, hogy elektronban minél gazdagabbak a szubsztrátumok (pl. 4-metoxi-acetofenon vagy a 4-metil-acetofenon), annál gyorsabban játszódott le a reakció.⁵⁰

2.5. Hidrogénezési – dehidrogénezési folyamatok N-heterociklusos karbént tartalmazó átmenetifém-komplexekkel

A katalitikus hidrogénezés kétségtelenül a leghasznosabb és legszélesebb körben alkalmazható módszer a telítetlen vegyületek redukciójára, mind a kutatólaboratóriumokban mind az iparban. A ketonok hidrogénezésének általános egyenlete (8. ábra) mutatja, hogy R_1 és R_2 különbözősége esetén a termék királis.



8. ábra: Ketonok hidrogénezésének általános egyenlete

Királis katalizátorok alkalmazásával enantiomer tiszta vegyületek állíthatók elő, melyeket gyakran gyógyszerhatóanyagként használnak fel. Noyori és munkatársai többféle Ru-tartalmú királis hidrogénező katalizátort szintetizáltak királis foszfán és diamin ligandumok különböző kombinációjával. Tanulmányozták ezeknek a komplexeknek a katalitikus hatékonyságát ketonok, aldehidek, iminek enantioszelektív hidrogénezésében. Noyori 2001-ben kémiai Nobel-díjat kapott a királis komplexekkel katalizált aszimmetrikus hidrogénezés területén elért eredményeiért.^{65–67}

Az elmúlt évek során a Ru-tartalmú komplexek mellett számos Ir katalizátort fejlesztettek ki a ketonok hidrogénezésére. Ilyen irídium tartalmú hidrogénező katalizátor a Crabtree és társai által előállított $[Ir(\eta^4\text{-cod})(PCy_3)(py)]PF_6$ komplex, amely egy foszfin (PCy_3) és egy piridin (py) ligandumot tartalmazott, hatékonyan katalizálta a többszörösen szubsztituált alkének hidrogénezési reakcióját nem koordinálódó oldószerben, mint például diklórmetánban. A Crabtree-féle irídium komplexek hátránya, hogy instabilak, a hidrogénezés során könnyen elveszítik aktivitásukat.^{68–71}

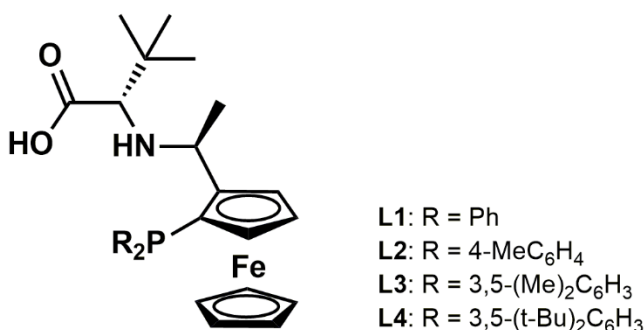
Nolan és munkatársai *N*-heterociklusos karbén ligandumot tartalmazó kationos irídium komplexszel a ketonok transzfer hidrogénezése mellett az egyszerű alkének hidrogénezését is tanulmányozták. Az előállított komplexek alapjául a már jól ismert Crabtree katalizátor szolgált. A katalitikus aktivitás felderítése végett összehasonlító méréseket végeztek a két komplexszel. Azt találták, hogy a ciklohexén hidrogénezésében az $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{py})(\text{SIMes})]\text{PF}_6$ komplex (SIMes = 1,3-bisz(2,4,6-trimetilfenil)imidazolinium klorid) hatékony volt, bár kisebb aktivitást mutatott, mint a Crabtree-féle ($[\text{Ir}(\text{cod})(\text{py})(\text{PCy}_3)]\text{PF}_6$) katalizátor, szobahőmérsékleten és atmoszférikus nyomáson. Ezzel szemben magasabb hőmérsékleten és nagyobb nyomás alkalmazásával az $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{py})(\text{SIMes})]\text{PF}_6$ komplex bizonyult hatékonyabbnak. Az aktivitásbeli különbség az *N*-heterociklusos karbén ligandum jelenlétének tudható be, ami a komplex termikus stabilitásának javulását eredményezte.⁵¹

Hasonló Ir(I)-foszfin-NHC komplexeket, amelyek IMes és IMe (1,3-dimetil-imidazol-2-ilidén) karbéneket tartalmaztak Buriak és munkatársai vizsgáltak NMR-spektroszkópiával és röntgenkristallográfiával. A komplexek alapja szintén a Crabtree katalizátor volt, ebben az esetben *N*-heterociklusos karbénre cserélték a piridint ($[\text{Ir}(\text{cod})(\text{PCy}_3)(\text{NHC})]\text{PF}_6$). A komplexeket enyhe körülmények között (1 bar, 25 °C) végzett alkén hidrogénezések katalizátoraként alkalmazták, és az Ir(I)-NHC-foszfin katalizátorok aktívabbnak bizonyultak, mint a tercier foszfin ligandumot nem tartalmazó társaik.^{45,46}

Morris és társai vizsgálták a ketonok hidrogénezését különböző irídium katalizátorokkal. A kísérletekben szereplő legaktívabb komplex az $[\text{IrCp}^*(\text{C-NH}_2)\text{Cl}]\text{PF}_6$ {[1-(2-aminometilfenil)-3-metilimidazol-2-ilidén]klór(pentametilciklopentadienil)irídium(III) hexafluorofoszfát} volt, amely NHC ligandumot tartalmazott. Abban az esetben, amikor *t*-BuOK bázissal aktiválták

a komplexet, egyaránt katalizálta az acetofenon és a benzofenon hidrogén gázzal történő hidrogénezését, 25 bar H_2 nyomáson, 50 °C-on, 3 óra elteltével 98%-os konverzióval. Megfigyelték, hogy a reakció sebességét a 2-propanol jelenléte növelte, de csak abban az esetben, ha a bázist az irídiumhoz képest nagy feleslegben alkalmazták.⁷²

Zhang és társai többféle háromfogú f-Ampha ligandumot (f-Ampha = háromfogú ferrocén alapú amino-foszfinsav) állítottak elő úgy, hogy könnyen hozzáférhető királis aminosavakat vittek be a ferrocenilfoszfin környezetébe (9. ábra). Az f-Ampha ligandumok előnye, hogy könnyen előállíthatóak, levegőn stabilisak, jó koordinációs készséggel rendelkeznek és egyszerűen variálhatóak a szubsztitúumok módosításával. Ezen kedvező tulajdonságok miatt vizsgálták az f-Ampha ligandumokkal képzett Ir komplexeket ketonok katalitikus aszimmetrikus hidrogénezésében, ahol a komplexek kiváló enantioszelektivitást (ee%) mutattak.

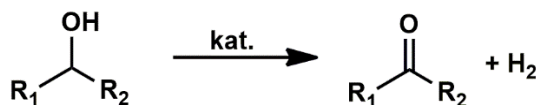


9. ábra: Ferrocén alapú f-Ampha ligandumok⁷³

A mérések során az irídium komplexet in situ állították elő, az $[IrCl(cod)]_2$ dimer és a ligandum szobahőmérsékleten, különböző oldószerekben (2-PrOH, toluol, THF, CH_2Cl_2) történő összekeverésével. Az acetofenon aszimmetrikus hidrogénezését tanulmányozva megállapították, hogy az átalakulást nagymértékben befolyásolta az oldószer. Jó eredményeket figyeltek meg

toluol, diklórmétán és 2-propanol jelenlétében, ezzel szemben az etanolban végzett hidrogénezésnél a konverzió 5% volt, míg metanolban egyáltalán nem játszódtott le a reakció. A reaktivitás és a szelektivitás tekintetében a 2-PrOH volt a legjobb oldószer, a konverzió 99%, míg az ee% 94-nek adódott. Ezt követően vizsgálták a bázis jelentőségét az acetofenon hidrogénezési reakciójában, ahol *t*-BuOK, K₂CO₃, Cs₂CO₃ jelenlétében mérsékelt enantioszelektivitást (78-89 ee%) figyeltek meg, míg a *t*-BuOLi kiváló eredményt (96 ee%) mutatott. A reakció bázis nélkül nem játszódtott le, ami rámutatott a bázis jelenlétének elengedhetetlen voltára. Feltételezték, hogy a bázis kokatalizátorként működött vagy aktiválta az [IrCl(cod)]₂ komplexet esetleg a ligandumot, ezáltal képezve egy aktív irídium intermediert. Az optimális reakciókörülmények ([IrCl(cod)]₂/L4, 1 mol% *t*-BuOLi, 20 bar H₂, 2 ml 2-PrOH, szobahőmérséklet) meghatározása után a méréseiket kiterjesztették különböző ketonok hidrogénezésére, ahol a katalizátor szintén aktívnak és szelektívnek bizonyult.⁷³

Az alkoholok karbonil vegyületekké történő átalakítása során sztöchiometrikus mennyiségű közönséges (pl. CrO₃, KMnO₄, Na₂Cr₂O₇) oxidálószerrel használnak, de ezek a reagensek nemcsak veszélyesek vagy mérgezőek, hanem nagy mennyiségű káros mellékterméket is termelhetnek.^{74,75} Az elmúlt években az alkoholok átmenetifémekkel katalizált oxidációjának fejlesztése környezetbarát oxidálószerrel, például O₂⁷⁶ H₂O₂⁷⁷ vagy aceton⁷⁸ felhasználásával jobb megközelítést kínált. A katalitikus akceptormentes alkohol dehidrogénezés (AAD) egy másik módszer ketonok, aldehidek előállítására (10. ábra) és ez a reakció kulcsfontosságú lépésnek számít a primer és szekunder alkoholok dehidrogénező kapcsolási reakciójában, amely alkilezett ketonokhoz vagy alkoholokhoz vezet.^{79,80}

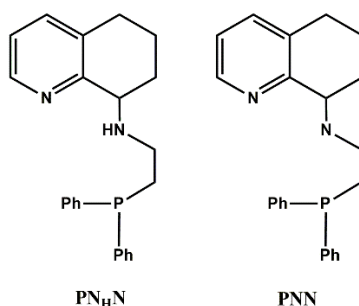


10. ábra: Az alkoholok adalékmentes dehidrogénezésének általános egyenlete

Az alkoholok folyékony hidrogénhordozóként is szóba jöhetnek, mivel könnyen hozzáférhetőek, magas hidrogéntartalmúak és a meglévő folyékony üzemanyag infrastruktúra segítségével egyszerűen szállíthatók.

Először az 1970-es években Robinson majd az 1980-as években Cole-Hamilton számolt be alkoholok dehidrogénezéséről, ahol ruténium(II) alapú, $[\text{Ru}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ ⁸¹ és $[\text{RuH}_2(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_3]$ ⁸² komplexeket alkalmaztak. Az elmúlt években ugrásszerűen megnőtt az érdeklődés az alkoholok dehidrogénezési reakciója iránt, de nemcsak Ru-, hanem Ir-katalizátorok is előtérbe kerültek.

Wang és munkatársai többféle Ru(II)-PNN katalizátort állítottak elő $\{[\text{fac-PNN}]\text{RuH}(\text{PPh}_3)(\text{CO}), [\text{fac-PN}_{\text{HN}}]\text{RuH}(\eta^1\text{-BH}_4)(\text{CO}), [\text{fac-PN}_{\text{HN}}]\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3) \text{ és } [\text{fac-PN}_{\text{HN}}]\text{RuH}(\eta^1\text{-BH}_4)(\text{PPh}_3)\}$, majd tanulmányozták azokat az alkoholok dehidrogénezésében.



11. ábra: PN_{HN} és PNN szerkezete

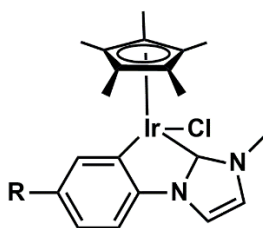
Mindegyik komplex aktív volt az alkoholok dehidrogénezésében, azonban a $\{[\text{fac-PN}_{\text{HN}}]\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)\}$ katalizátor $t\text{-BuOK}$ -mal kombinálva a

leghatékonyabbnak és a legsokoldalúbbnak bizonyult, lehetővé téve a szubsztrátumok széles skálájának vizsgálatát optimális körülmények (0,025 mol% kat., 5 mmol alkohol, 5 mmol *t*-BuOK, 5 ml xilol, reflux hőmérséklet) között. A kisebb gyűrűs alkoholok, mint a ciklohexanol és a ciklopentanol hidrogén átviteli reakciója kis konverzió értékeket (23%, 34%) eredményezett 24 óra elteltével. Ezzel szemben a nagyobb gyűrűs alkohol például ciklooktanol szinte teljes mértékben dehidrogéneződött 24 óra alatt csakúgy, mint az aromás szekunder alkoholok. Érdekes megfigyelést tettek a primer alkoholok dehidrogénezése során, a benzil-alkohol átalakulása csak 41%-os konverzióval játszódott le 50 °C-on, míg magasabb hőmérsékleten (117 °C-on) a megfelelő benzaldehid helyett benzil-benzoát keletkezett. A konverzió csökkenését mindkét hőmérsékleten az észterképződéssel magyarázták.⁸³

Chang és társai Ru-NHC komplexeket vizsgáltak alkoholok dehidrogénezésében és az alkoholok dehidrogenatív kapcsolási reakcióiban. Modellvegyületnek az 1-feniletanol választották, Cs₂CO₃ bázis jelenlétében, toluolban, 110 °C-on az átalakulás 85%-os konverzióval játszódott le 24 óra alatt. A toluolt xilolra cserélve és a hőmérsékletet 140 °C-ra emelve az 1-feniletanol dehidrogénezése 93% acetofenont eredményezett 48 óra alatt. Méréseket végeztek különböző primer és szekunder alkoholok dehidrogénezésére, ahol azt találták, hogy a szekunder alkoholok dehidrogénezésében a Ru-NHC komplexek aktívan részt vettek, míg a primer alkoholok reakciója során a katalitikus aktivitásuk jelentős mértékben csökkent. Ez azzal magyarázható, hogy bizonyos reakciókörülmények között a hidrogén átviteli reakció helyett észterképződés játszódott le, illetve inaktív karbonil komplexek keletkeztek, de ezeknek a lehetőségeknek a bizonyítására nem tértek ki.⁸⁴

Li és munkatársai semleges félszendvics irídium(III) komplexeket állítottak elő olyan NHC ligandumokkal, amelyek kelátképző donorhelyként

szolgáló aromás gyűrűket tartalmaztak (12. ábra). Ezeknek az irídiumkomplexeknek a katalitikus aktivitását alkoholok dehidrogénezési (AD) reakcióiban és ketonok transzfer hidrogénezési reakcióiban vizsgálták. Az előállított irídium(III)-komplexek kiváló katalitikus aktivitást mutattak a szekunder alkoholok dehidrogénezési reakcióiban.



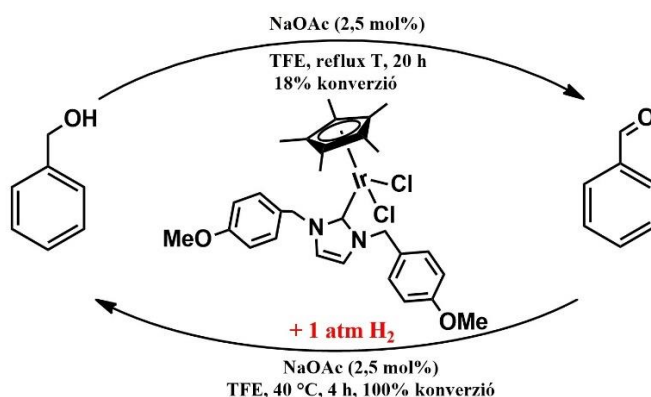
R = H (A), OCH₃ (B), CHO (C), CN (D)

12. ábra: C,C-kelát félszendvics Ir(III) komplexek⁸⁵

Az 1-feniletanolt referencia szubsztrátumként használták a 12. ábrán feltüntetett félszendvics irídiumkomplexek (A-D) hatékonyságának vizsgálatára adalékanyag nélküli dehidrogénezési folyamatokban. Az optimalizálási vizsgálatok kimutatták, hogy a *t*-BuONa használata volt a leghatékonyabb (a konverzió 95%-nak adódott) számos bázis (NaOH, KOH, CH₃ONa és *t*-BuOK) közül, ahol a reakciókörülmények a következők voltak: 2 ml toluol, 110 °C, 6 óra, S/C/B arány 200/1/10 volt. Az alkoholok dehidrogénezési reakcióiban az oldószernek kulcsfontosságú szerepe van, a különböző szerves oldószerek, mint például THF, hexán, DMSO, DMF, toluol közül az utóbbiban kivitelezett reakciók mutatták a legjobb eredményeket. A reakciókörülmények (2 ml oldószer, 6 óra, S/C/B = 200/1/10) azonosak voltak, egyedül a hőmérséklet tért el bizonyos oldószereknél a forráspont különbségek miatt. A THF és a hexán esetében 70 °C-on, míg a többi esetben 110 °C-on hajtották végre a reakciókat. Kísérleteik során megfigyelték, hogy a toluolban lejátszódó reakció 110 °C-on 95%-os konverzióval ment végbe, ugyanakkor 80 °C-on a konverzió 96%-nak adódott, míg alacsony hőmérsékleten 50 °C-on

a dehidrogénezés hatékonysága csökkent (59%). Továbbá az „A” jelű NHC karbén komplexet nagy katalitikus aktivitása miatt számos egyéb alkohol dehidrogénezésében is tanulmányozták, ahol az acetofenon származékainak reakciója során 87-96% közötti konverzió értékeket kaptak adott reakciókörülmények (S/C/*t*-BuONa = 200/1/10, toluol, 80 °C, 6 óra) között. A sztérikusan gátolt difenilmetanol dehidrogénezésekor 88% benzofenont kaptak, míg az alifás alkoholok reakciója kisebb hozammal ment végbe.⁸⁵

Gülcemal és társai Cp*Ir^{III}-NHC típusú komplexeket szintetizáltak és ezek a komplexek aktívnak bizonyultak primer és szekunder alkoholok dehidrogénezésében egyaránt. Széles körben tanulmányozták a különböző szekunder alkoholok reakcióit és mindegyik esetben jó hatásfokkal valósult meg az átalakulás. Megállapították, hogy az alkoholok dehidrogénezése egy reverzibilis folyamat, a keletkezett H₂ elősegíti a hidrogénezési reakciót (13. ábra).

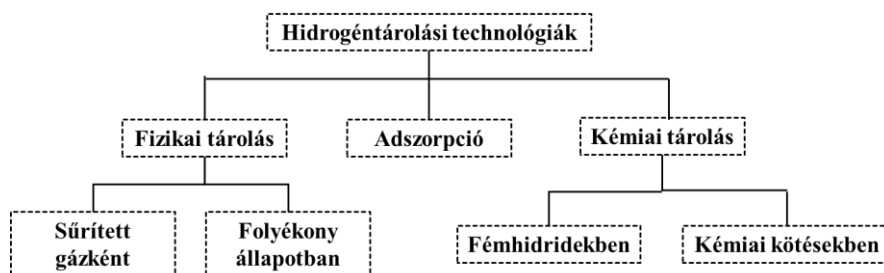


13. ábra: Reverzibilis primer alkohol dehidrogénezés

Vizsgálták a benzilalkohol dehidrogénezését és a képződő aldehid, azaz benzaldehid hidrogénezését 2,2,2-trifluoetanolban (TFE). Megállapították, hogy az alkalmazott Ir-komplex hatékonyan katalizálta mindkét reakciót. Fontos megjegyezni, hogy a két folyamatot egymástól elkülönítve hajtották végre, de felismerték a katalitikus ciklus megvalósításának lehetőségét.⁸⁶

2.6. Hidrogéntárolás

Modern energia- és közlekedési rendszerünk főként a fosszilis energiaforrásokon alapul. Ezen energiahordozók korlátozott hozzáférhetősége, erős áringadozásuk, a globális felmelegedéshez való hozzájárulásuk, valamint az emberi egészségre gyakorolt negatív hatásuk jelentősen hozzájárult az alternatív energiaforrások keresésére. Valójában a megújuló energiaforrások, mint például a nap-, víz-szélenergia, biomassa alkalmazása az elmúlt években jelentős mértékben nőtt. Egy lehetséges alternatív energiahordozó a hidrogén, amely kitűnő tüzelőanyag, ugyanis nagy a fűtőértéke, valamint az égése során csak víz keletkezik káros melléktermék képződése nélkül. A hidrogén energiahordozóként történő felhasználásának fő akadályai, hogy a biztonságos szállítása és tárolása még nem megoldott. A hidrogénben tárolt energia felszabadítása üzemanyag cellákban történő elégetése során valósítható meg. A hidrogéntárolásnak és visszanyerésnek gyakorlati követelményei a következők: egyszerű komponensek; min. 5% w/w mobilis H_2 tartalom; nagy aktivitású, szelektív, stabilis katalizátorok; jó szabályozhatóság; viszonylag enyhe reakciókörülmények; szén-monoxid mentes hidrogén. A hidrogén tárolása többféleképpen lehetséges, tárolható sűrített gázként, folyékony állapotban, illetve nanoszerkezetekben, fémhidridekben kémiai megkötve és folyékony szerves hidrogéntároló rendszerekben (LOHCs).⁸⁷



14. ábra: Hidrogéntárolási technológiák csoportosítása

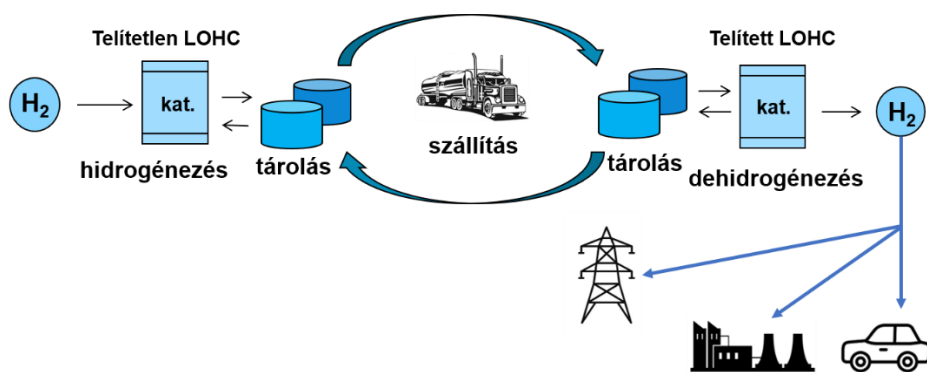
A hidrogén fizikailag gáz vagy folyadék formájában tárolható. A hidrogén gázként való tárolására általában nagynyomású palackokra van szükség (200 bar). Ezeknek a palackoknak a szállítása és tárolása nem egyszerű feladat, ugyanakkor a H_2 elemi formában való tárolásának másik veszélye, hogy nagyon robbanékony. A hidrogén folyadékként való tárolása alacsony hőmérsékletet igényel, mivel a hidrogén forráspontja egy atmoszféra nyomáson $-252,8\text{ }^{\circ}\text{C}$. Azonban ahhoz, hogy a hidrogént cseppfolyós állapotban tudják tárolni nagy energiabefektetés szükséges.

A hidrogén a szilárd anyagok felületén adszorpcióval vagy szilárd anyagokon belül abszorpcióval is tárolható, amelyet van der Waals kötések tartanak fenn. A van der Waals kötés gyengesége miatt jellemzően alacsony hőmérsékleteket és nagy nyomást kell alkalmazni ahhoz, hogy adszorpcióval jelentős hidrogéntárolási sűrűséget érjenek el. Számos adszorbenst javasoltak a hidrogén tárolására: porózus szénalapú anyagokat,⁸⁸ fém-szerves vázakat (MOF),⁸⁹ porózus polimer anyagokat⁹⁰ és zeolitokat.⁹¹ Ellentétben a sűrített gáznemű vagy folyékony hidrogén tárolásával, az adszorbens alapú hidrogéntárolás alkalmazásáról viszonylag kevés tapasztalat áll rendelkezésre; a legtöbb kifejlesztett adszorpciós alapú tároló még csak laboratóriumi méretű.⁹²

Célszerű a kémiai kötésen alapuló tárolási technológiákat két alkategóriára osztani: fémhidridekre és kémiai hidridekre. Amint az elnevezésükből következik, a fém-hidridek fématomokat tartalmaznak. A hidrogén vagy közvetlenül kötődhet a fématomhoz (elemi fémhidridek és intermetallikus hidridek), vagy része lehet valamilyen komplex ionnak, amely fématomhoz kötődik (komplex fémhidridek). Ezzel szemben a kémiai hidridek csak nemfémes elemekből állnak, általában szén, nitrogén, bór, oxigén és hidrogén kombinációjából.⁸⁷

A hidrogén kémiaailag kötődik a fém-hidridekben. Ezek a kötések sokkal erősebbek, mint a hidrogén adszorpciójában részt vevő kötések. Ennek következtében több energiára van szükség a kémiaailag kötött hidrogén felszabadításához. Másrészt az erősebb kötés lehetővé teszi a hidrogén nagy sűrűségű tárolását még környezeti körülmények között is.⁹² A fém-hidridekből a hidrogén felszabadulása két fő módon valósítható meg: melegítéssel (termolízis) vagy vízzel való reakcióval (hidrolízis). Bár a fém-hidridek széles skáláját fejlesztették ki és vizsgálták a hidrogéntárolásban, de viszonylag keveset alkalmaztak jelentős sikerrel.

A hidrogéntárolás másik lehetséges módja, a hidrogén kémiai kötéseken való tárolása, környezeti körülmények között, melyeket folyékony szerves hidrogénhordozóknak nevezünk. A LOHCs potenciálisan olcsók, biztonságosak és könnyen kezelhetők. Ezen túlmenően lehetővé teszik az energia hosszú távú tárolását, valamint egyszerű szállítását. A hidrogén tárolási koncepciója LOHC-ban (15. ábra) jellemzően a szén kettős kötéseinek reverzibilis hidrogénezésén és dehidrogénezésén alapul.



15. ábra: Potenciális hidrogéntárolás folyékony szerves vegyületekben

A hidrogénezés során a kettős kötések hidrogénnel telítődnek. Ez a folyamat exoterm, és jellemzően magasabb hőmérsékleten és nyomáson megy végbe.

Az ellentétes reakcióban a hidrogén újra felszabadulhat tiszta formájában egy katalitikus endoterm dehidrogénezési reakció alapján, amely többnyire a légköri nyomás közelében, bár magasabb hőmérsékleten megy végbe. A kémiai kötésekben tárolt H₂ szerves és szervetlen vegyületek felhasználásával egyaránt kivitelezhető. A szervetlen vegyületek közé tartoznak a különböző formiátsók és hidrogénkarbonátok. Kutatócsoportunkban is intenzív kutatások folytak/folynak ebben a témakörben.

Papp és társai kifejlesztettek egy zárt rendszerben működő hidrogéntároló ciklust, amely teljesen szervetlen alapú és a formiát-hidrogénkarbonát reverzibilis átalakulásán alapult (16. ábra).

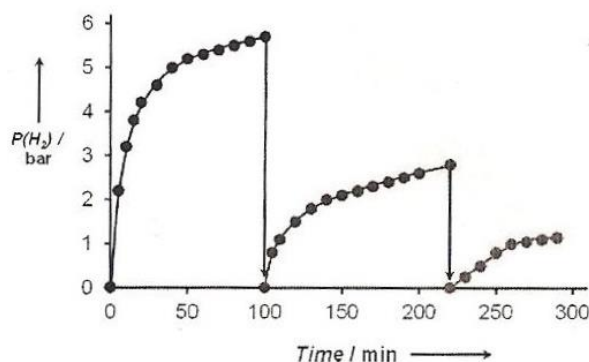


16. ábra: Formiát-hidrogénkarbonát hidrogén fejlesztő/tároló ciklus folyamata

A katalitikus ciklus újszerűsége abban rejlett, hogy a dehidrogénezési és hidrogénezési reakciókat ugyanaz a [$\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2$] komplex katalizálta, valamint tisztán csak H₂ fejlődött a formiát bontásakor.⁹³

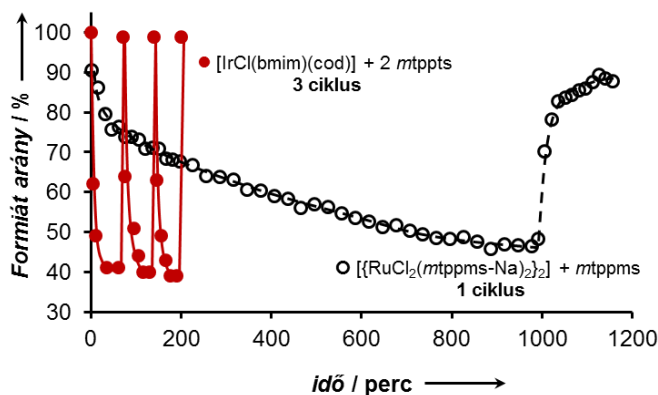
Későbbiekben Horváth és munkatársai több átmenetifém komplexet tanulmányoztak a formiát-hidrogénkarbonát katalitikus reakcióiban, ahol az Ir(I)-NHC-foszfín katalizátorok kiemelkedő aktivitást mutattak, így ezekkel részletesebb vizsgálatokat végeztek. Az $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{bmim})(\text{mtppps})]$ rendkívül nagy aktivitással rendelkező vizes Na-formiát bontásában. Megfigyelték, hogy a formiát dehidrogénezése zárt rendszerben megnövelte a H₂ nyomást. A hidrogénfejlődés leállt a bikarbonát-formiát egyensúly termodinamikai feltételeinek elérésekor. A nyomás elengedésekor a hidrogénképződés újra indult, és az új egyensúly alacsonyabb nyomáson állt be, a formiát

koncentráció csökkenése miatt (17. ábra). A nyomásváltoztatásával egyszerűen szabályozták a hidrogén gáz fejlődésének sebességét.



17. ábra: A hidrogénnyomás változása formiát bontásakor zárt rendszerben¹⁸

A hidrogén akkumulátor kisütési-töltési ciklusait nagynyomású NMR csőben modellezték $\text{H}^{13}\text{CO}_2\text{Na}$ felhasználásával. A hidrogénkarbonát gyorsan hidrogéneződött formiáttá 100 bar nyomáson. A nyomás elengedése után ismét megtörtént a formiát dehidrogénezése. Az $[\text{IrCl}(\text{bmim})(\text{cod})]$ katalizátor megőrizte teljes aktivitását még azután is, hogy a reakcióelegyet 100 bar H_2 nyomáson 71 napig szobahőmérsékleten tárolták. Az $[\text{IrCl}(\text{bmim})(\text{cod})]$ katalizátort összehasonlították a $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtpms}-\text{Na})_2\}_2]$ komplexszel azonos körülmények között, és azt figyelték meg, hogy 1200 perc alatt ment végbe a teljes ciklus, ezzel szemben az Ir-komplexszel 200 perc alatt háromszor játszódott le.¹⁸



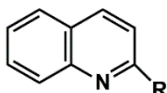
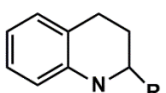
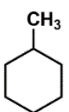
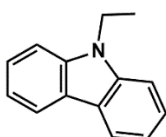
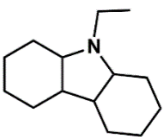
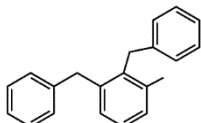
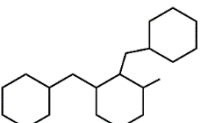
18. ábra: Formiát-hidrogénkarbonát alapú reverzibilis hidrogéntároló rendszer¹⁸

Horváth és munkatársai nemcsak zárt, hanem áramlásos rendszerben is megvalósították a formiátsók bontását, hidrogénkarbonátok hidrogénezését. A vizes cézium-hidrogén-karbonát oldatok hidrogénezésén és a cézium-formiát dehidrogénezésén alapuló, reverzibilis hidrogéntároló rendszert vizsgáltak áramlásos reaktorban (H-Cube), ahol mindkét folyamatot az $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{emim})(\text{mtpms})]$ komplex katalizálta. A hidrogén fejlődést a hőmérséklet változtatásával szabályozták.¹⁹

Szerves vegyületek közül az egyik legkézenfekvőbb a hangyasav, amit nagyon intenzíven vizsgálnak,^{94–99} és amellyel kutatócsoportunkban szintén szép eredmények születtek. Papp és társai beszámoltak arról, hogy a *cisz-mer*- $[\text{IrH}_2\text{Cl}(\text{mtpms})_3]$ katalizátort hangyasav H_2 és CO_2 -ra történő bontásában használták vizes oldatokban. A vízben jól oldódó komplex nagy katalitikus aktivitást ($\text{TOF} = 298000 \text{ h}^{-1}$) mutatott. Megállapították, hogy a katalizátor aktivitása nem változott 5 egymást követő ciklusban sem. A reakció sebesség maximumát $\text{pH} = 3,75$ értéknél figyelték meg; a hangyasav pK_a értékével való egyezése azt mutatta, hogy mind a H^+ , mind a HCOOH , mind a HCOO^- fontos szerepet játszik a reakciómechanizmusban.¹⁰⁰

A szerves vegyületek közül más folyékony hidrogéntároló vegyület is szóba jöhet, amelyeket a teljesség igénye nélkül az 1. táblázat tartalmaz.¹⁰¹

1. táblázat: Lehetséges folyékony szerves hidrogéntároló vegyületek

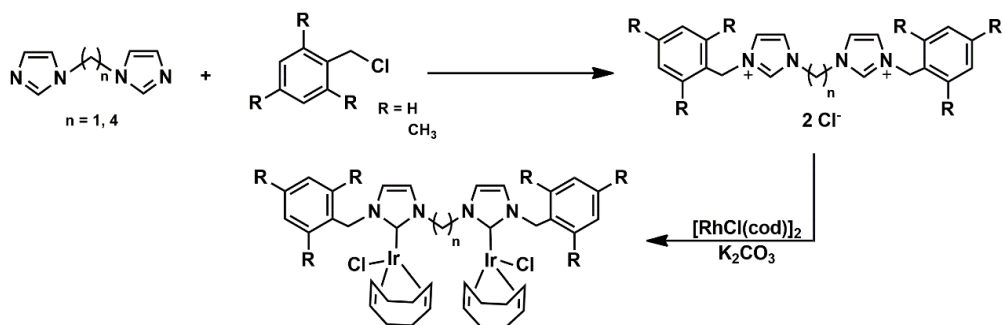
Potenciális LOHCs			
			
kinolin ^{102,103}	tertahidrokinolin ^{102,103}	toluol ¹⁰⁴	metil-ciklohexán ¹⁰⁴
			
N-etilkarbazol ^{105,106}	perhidro-N-etilkarbazol ^{105,106}	alkohol ¹⁰⁷	keton ¹⁰⁷
			
dibenziltoluol ¹⁰⁴	perhidro-dibenziltoluol ¹⁰⁴		

Jelenlegi ismereteink szerint kevés olyan hidrogéntároló és hidrogénfejlesztő rendszert vizsgáltak, amely szekunder alkohol – keton reverzibilis reakcióin alapulna.¹⁰⁷ Ezzel szemben külön – külön, a részfolyamatokat résztelesen tanulmányozták, általában drasztikus reakciókörülmények alkalmazásával. Ezen ismeretek és a kifejlesztett katalitikusan aktív katalizátorok megléte vezetett el a szekunder alkohol-keton reverzibilis dehidrogénezési és hidrogénezési reakcióinak a felderítéséhez.

2.7. Di-*N*-heterociklusos karbént tartalmazó átmenetifém-komplexek és katalitikus alkalmazásuk

Az *N*-heterociklusos karbének közül a poli-NHC-k jelentős figyelemre tettek szert az elmúlt két évtizedben. A poli-NHC-k egynél több karbén egységet tartalmazó ligandumok, amelyek lehetővé teszik különböző geometriájú fémorganikus vegyületek szintézisét. Viszonylag könnyen előállíthatóak és tulajdonságaik egyszerűen módosíthatók a karbén egységeket összekötő lánc felcserélésével, a lánc hosszának a megváltoztatásával vagy különböző szubsztituensek elhelyezésével.^{37,108,109} A di- vagy poli-karbén ligandumok alkalmazása az átmenetifém-karbén komplexek nagyobb stabilitását eredményezheti, ugyanakkor kelátképző ligandumként működhetnek vagy kétmagvú komplexet képezhetnek. Az átmenetifémek közül a Pd, Rh és az Ir alkalmazása a legelterjedtebb,⁵⁵ ugyanakkor az átmenetifém-poliNHC komplexeket a katalízis különböző területein széles körben alkalmazzák, mint például hidrogénezés, dehidrogénezés, hidroaminálás, hidratálás, C-C keresztkapcsolás.^{55,57,110,111}

Kutatócsoportunkban is foglalkoztak korábban diNHC ligandumok és átmenetifém-diNHC katalizátorok szintézisével. Czégéni és munkatársai számos új diimidazol-2-ilidén ligandumot állítottak elő - melyeket $(-\text{CH}_2-)_n$ ($n = 1$ vagy 4) „híd” egység kapcsolt össze - azzal a céllal, hogy a kétmagvú Rh(I)-diNHC komplexek prekursoraként használják fel. A szintézisek érdekessége, hogy a klasszikus oldószerben végzett előállítások mellett, golyósmalomban is előállították a diNHC vegyületeket és a ródium komplexeiket is (19. ábra).



19. ábra: Kétmagvú Rh(I) komplexek előállítása

Megállapították, hogy mindkét szintézis módszer ugyanazt a terméket eredményezte. Ugyanakkor a mechanokémiai előállítás rövidebb reakcióidővel és lényegesen kisebb oldószerigénnyel jellemezhető, mint ugyanezen vegyületek klasszikus oldatos szintézisei.¹¹²

3. Kísérleti anyagok és módszerek

3.1. Felhasznált anyagok, vegyszerek

A komplexek előállításához szükséges $\text{IrCl}_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$ -t a Pressure Chemicals szállította, az 1,5-ciklooktadién, 2-propanol, metanol, toluol, a kísérletek során alkalmazott ketonok és szekunder alkoholok, és a $[\text{BnmimH}]\text{Cl}$ a Sigma Aldrich-től érkeztek. Az $[\text{mmimH}]\text{Cl}$, $[\text{emimH}]\text{Cl}$, $[\text{bmimH}]\text{Cl}$, $[\text{IMesH}]\text{Cl}$, $[\text{hexmimH}]\text{Cl}$, $[\text{omimH}]\text{Cl}$ -ot a Merck-től szereztük be. Az acetont, *t*-BuOK és a többi bázis a VWR-től származott. A reakció során használt gázok (argon, hidrogén) a Linde termékei.

Az NMR mérésekhez szükséges deuterált oldószereket (MeOD , CD_2Cl_2 , CDCl_3 , C_6D_6 , D_2O) szintén a VWR szállította.

Az $[\text{Ir}(\text{OMe})(\text{cod})]_2$,¹⁶ $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{emim})]$, **2**;¹⁶ $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{bmim})]$, **3**;¹⁶ $\text{Na}_2[\text{Ir}(\text{cod})(\text{emim})(\text{mtppts})]$, **2c**;¹⁶ $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{bmim})(\text{mtppps})]$, **3b**;¹⁶ katalizátorokat irodalmi leírás alapján állítottam elő. A vízzoldható foszfinokat (mtppps-Na , **(b)**;¹¹³ mtppts-Na_3 , **(c)**¹¹⁴), valamint az 1,1'-metilén-bisz(3-benzil-imidazólium)diklorid, **L1**¹¹⁵ és az 1,1'-metilén-bisz(3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazólium)diklorid, **L2**¹¹² ligandumokat az irodalomból ismert eljárások alapján szintetizálták a Fizikai Kémiai Tanszék munkatársai.

3.1.1. Felhasznált ligandumok előállítása

3.1.1.1. 1-metil-3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazólium-klorid előállítása és jellemzése

Az irodalomban már leírt 1-metil-3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazólium-bromid szintézisét¹¹⁶ követve eljárást dolgoztam ki a kloro-analóg előállítására. 2,4,6-trimetil-benzil-klorid (1,1 g, 6,52 mmol) 9 ml toluollal készült oldatához 1-metil-imidazolt (0,52 ml, 6,52 mmol) adtam. A reakcióelegyet 80 °C-on 1,5 órán át kevertettem. Ezután a reakcióelegyet

szobahőmérsékletre hűtöttem, a kapott fehér csapadékot szűrtem, dietil-éterrel mostam és vákuumban szárítottam.

^1H NMR (360 MHz, CD_2Cl_2), δ/ppm : 2,29 (s, 9H; CH_3), 4,08 (s, 3H; N-CH_3), 5,57 (s, 2H; NCH_2C), 6,94 (s, 2H; *fenil-H*), 7,02 (s, 1H; NCH=CHN), 7,66 (s, 1H; NCH=CHN), 10,58 (s, 1H; N=CHN).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (90 MHz, CD_2Cl_2), δ/ppm : 19,56 (s, CH_3), 20,74 (s, CH_3), 36,51 (s, NCH_3), 47,57 (s, NCH_2), 120,71 (s, NCH=CHN), 123,57 (s, NCH=CHN), 125,82-139,72 (s, CH_{fenil}).

IR (ATR): $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 1613, 1576, 1473 ($=\text{C-H}$, *aromás*), 1172, 854, 757, 700, 624 ($=\text{C-H}$, 2,4,6-*triMeBnmim*).

MS(ESI), m/z for $[\text{M}]$: számolt: 215,1543, mért: 215,1541.

3.1.1.2. Az $[\text{emimH}][\text{mtppps}]$ ionpár előállítása és jellemzése

Az $[\text{emimH}][\text{mtppps}]$ ionpárt a $[\text{bmimH}][\text{mtppps}]$ szintézisével analóg¹¹⁷ eljárásban nyertem ki. Egy Schlenk edényben argon atmoszféra alatt 6,25 ml vízmentes THF-ben oldottam 501 mg (1,376 mmol) *mtppps* Na-sót, majd hozzáadtam 125 mg (0,853 mmol) $[\text{emimH}]\text{Cl}$ -t 625 μl metanolban oldva. A kapott fehér szuszpenziót szobahőmérsékleten 24 órán keresztül kevertettem. A reakcióelegyet szilika és Hyflo[®] Super-Cel rétegen átszűrtem, majd szárazra bepároltam. Diklórmétánban újra feloldottam a kapott anyagot és a fentiekben leírt módon ismételtelen átszűrtem, hogy a NaCl szennyeződéstől megszabaduljak. Majd csökkentett nyomáson eltávolítottam az oldószert, és a kapott szilárd anyagot kétszer 2- PrOH -lal mostam. Csökkentett nyomáson való szárításkor szilárd, fehér terméket kaptam.

^1H NMR (360 MHz, CD_2Cl_2), δ/ppm : 1,25 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7 \text{ Hz}$, 3H; NCH_2CH_3), 3,67 (s, 3H; CH_3N), 3,96-4,03 (m, 1H; NCH_2CH_3), 4,62 (s, 1H; NCH_2CH_3), 7,04-7,21 (m, 2H; NCH=CHN , NCH=CHN), 7,22-7,79 (m, 14H; $\text{Ar-CH}_{\text{foszfin}}$), 9,36 (s, 1H; NCHN).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (90 MHz, CD_2Cl_2), δ/ppm : 15,03 (s, CH_2CH_3), 36,15 (s, N- CH_3), 45,03 (s, N- CH_2), 121,28 (s, N- $\text{CH}=\text{CH}-\text{N}$), 123,11 (s, N- $\text{CH}=\text{CH}-\text{N}$), 126,60-137,36 (m, Ar-P), 146,65 (s, NCN).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (146 MHz, CD_2Cl_2), δ/ppm : -5,48 (s).

IR (ATR): $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 3457 (O-H), 3069, 3054, 2984 (C-H, alkil), 1463, 1434, 1395 (=C-H, aromás), 1195, 1140 (S=O), 1091, 1031, 993, 538 (=C-H, emim).

MS(ESI), m/z for: [M-mtppms] számolt: 111,0917, mért: 111,0915; [M-emim + 2 Na] számolt: 387,0197, mért: 387,0191.

Kitermelés: 387 mg (63%).

3.2. Az irídium komplexek előállítása

Az Ir-karbén és Ir-karbén-foszfín komplexek oxigénérzékenyek, ezért inert, ún. Schlenk-line technikát alkalmaztam.

3.2.1. Általános szintézis módszer Ir(I)-NHC komplexek előállítására

Az Ir-NHC (1-7) komplexeket az irodalmi leírással megegyező módon állítottam elő^{16,118}. Egy Schlenk edénybe szilárdan bemértem 200 mg (0,6036 mmol) $[\text{Ir}(\text{OMe})(\text{cod})]_2$ -t, majd vákuum-argon változtatásával oxigénmentesítettem a reakcióedényt. Ezt követően a komplexet 20 ml desztillált acetonban oldottam fel, és argon alatt hozzáadtam a megfelelő mennyiségű karbén prekuzort ($[\text{BnmimH}]\text{Cl}$, $[\text{mmimH}]\text{Cl}$, $[\text{hexmimH}]\text{Cl}$, $[\text{omimH}]\text{Cl}$, $[\text{2,4,6-triMeBnmimH}]\text{Cl}$). Az oldatot 40 °C-os termosztátba tettem, és 4 órán keresztül folyamatosan kevertettem. A következő lépésben vákuummal eltávolítottam az oldószert, és oszlopkromatográfiával (oszlop: 60 Å, 70-230 mesh szilika) megtisztítottam az esetleges szennyeződésektől. Az alkalmazott eluens legtöbb esetben diklórmetán:etil-acetát 1:1 arányú elegye volt. Az $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{mmim})]$, **1** komplex esetén diklórmetán:aceton 8:1 arányú

elegyét használtam. Végül szárazra pároltam az elegyet. Mindegyik esetben szilárd, sárga anyagot kaptam. A komplexeket argon atmoszféra alatt tároltam.

A komplexek szerkezetét és tisztaságát többféle spektroszkópai módszerrel igazoltam (^1H -, ^{13}C NMR, IR, ESI-MS).

3.2.1.1. $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{mmim})]$ (1) komplex jellemzése

^1H NMR (360 MHz, C_6D_6), δ/ppm : 1,47-1,65 (m, 6H; $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 2,10-2,14 (m, 2H; $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 2,76 (s, 2H; CH_{cod}), 3,29 (s, 6H; CH_3N), 4,19 (s, 1H; CH_{cod}), 5,01 (s, 2H; N-CH=CH-N), 5,76 (s, 1H; CH_{cod}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (90 MHz, C_6D_6), δ/ppm : 29,75 (s, $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 33,77 (s, $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 36,53 (s, CH_3N), 49,75 (s, CH_{cod}), 84,09 (s, CH_{cod}), 120,68 (s, N-CH=CH-N), 181,37 (s, NCN).

IR (ATR): $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 2924, 2862, 2837 (C-H, alkil), 1569 (=C-H, cod), 1462, 1396, 1323, 1226 (=C-H, aromás), 1133, 1084, 998, 969, 863, 735 (=C-H, mmim).

MS(ESI), m/z for $[\text{M} - \text{Na} - \text{H}]$: számolt: 455,0836, mért: 455,0828.

Kitermelés: 169 mg (65%).

3.2.1.2. $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{hexmim})]$ (4) jellemzése

^1H NMR (360 MHz, C_6D_6), δ/ppm : 0,88 (t, $^3J(\text{H,H})=6,5$ Hz, 3H; $\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$), 1,19-1,49 (m, 4H; $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 1,56-1,66 (m, 4H; $\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1,74-1,77 (m, 4H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 2,19-2,24 (m, 4H; $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 2,91 (s, 2H; CH_{cod}), 3,43 (s, 3H; NCH_3), 3,87-3,94 (m, 1H; $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$), 4,26-4,34 (m, 1H; $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$), 5,07 (s, 2H; CH_{cod}), 5,98 (s, 1H; NCHCHN), 6,10 (s, 1H; NCHCHN).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (90 MHz, C_6D_6), δ/ppm : 13,89, (s, $(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$), 22,53 (s, $(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}_3$), 26,29 (s, $(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 29,44 (s, $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 30,09 (s, $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 30,79 (s, $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 31,31 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$),

33,50 (s, CH_{2,cod}), 34,12 (s, CH_{2,cod}), 36,73 (s, CH₃), 49,78 (s, CH_{cod}), 50,12 (s, N-CH₂), 50,31 (s, CH_{cod}), 83,73 (s, CH_{cod}), 83,95 (s, CH_{cod}), 119,25 (s, N-CH=CH-N), 121,07 (s, N-CH=CH-N), 180,87 (s, NCN).

IR (ATR): $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 3096, 2953, 2927, 2870 (C-H, alkil), 1570 (=C-H, cod), 1457, 1403, 1326 (=C-H, aromás), 1079, 997, 967, 864, 706, 688 (=C-H, hexmim).

MS(ESI), m/z for [M + Na + H]: számolt: 525,1619, mért: 525,1611.

Kitermelés: 148 mg (46%).

3.2.1.3. [IrCl(cod)(omim)] (5) jellemzése

¹H NMR (360 MHz, CD₂Cl₂), δ/ppm : 0,93 (s, 3H; N(CH₂)₇CH₃), 1,33-1,42 (m, 9H; CH_{2,cod}, N(CH₂)₄CH₂CH₂CH₂CH₃), 1,60-2,08 (m, 4H; CH_{cod}, N(CH₂)₃CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 2,23-2,25 (m, 7H; CH_{2,cod}, N(CH₂)₂CH₂CH₂(CH₂)₃CH₃), 2,93 (m, 1H; CH_{cod}), 3,03 (m, 1H; CH_{cod}), 3,94 (s, 3H; NCH₃), 4,31-4,36 (m, 2H; NCH₂CH₂(CH₂)₅CH₃), 4,47-4,52 (m, 2H; NCH₂CH₂(CH₂)₅CH₃), 6,92 (s, 2H; N-CH=CH-N).

¹³C{¹H} NMR (90 MHz, CD₂Cl₂), δ/ppm : 13,92 (s, N(CH₂)₇CH₃), 22,66 (s, N(CH₂)₆CH₂CH₃), 26,75 (s, N(CH₂)₅CH₂CH₂CH₃), 29,18 (s, N(CH₂)₃CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 29,22 (s, N(CH₂)₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 29,90 (s, NCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 30,95 (s, CH_{2,cod}), 31,83 (s, CH_{2,cod}), 33,18 (s, CH_{2,cod}), 33,92 (s, CH_{2,cod}), 37,25 (s, NCH₃), 50,36 (s, NCH₂(CH₂)₆CH₃), 50,89 (s, CH_{cod}), 51,47 (s, CH_{cod}), 83,23 (s, CH_{cod}), 83,62 (s, CH_{cod}), 119,94 (s, N-CH=CH-N), 121,73 (s, N-CH=CH-N), 179,95 (s, NCN).

IR (ATR): $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 2942, 2924, 2853 (C-H, alkil), 1569 (=C-H, cod), 1456, 1404, 1223 (=C-H, aromás), 1077, 997, 966, 864, 738, 708, 687 (=C-H, omim).

MS(ESI), m/z for [M – Cl – 2H]: számolt: 493,2189, mért: 493,2190.

Kitermelés: 273 mg (86%).

3.2.1.4. [IrCl(cod)(Bnmim)] (6) jellemzése

^1H NMR (360 MHz, CDCl_3), δ/ppm : 1,33 (m, 1H; $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 1,56-1,88 (m, 4H; $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 2,11-2,21 (m, 1H; $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 2,25-2,37 (m, 2H; $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 2,94-2,99 (m, 1H; CH_{cod}), 2,99-3,12 (m, 1H; CH_{cod}), 4,07 (s, 3H; CH_3N), 4,70 (s, 2H; CH_{cod}), 5,62 (d, $^2J(\text{H,H}) = 14,8$ Hz, 1H; CH_2N), 5,85 (d, $^2J(\text{H,H}) = 14,8$ Hz, 1H; CH_2N), 6,74-6,75 (m, 1H; NCHCHN), 6,88-6,89 (m, 1H; NCHCHN), 7,34-7,44 (m, 4H; CH_{ph}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (90 MHz, C_6D_6), δ/ppm : 29,47, (s, $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 29,87 (s, $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 33,40 (s, $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 34,01 (s, $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 36,70 (s, N- CH_3), 50,36 (s, CH_{cod}), 50,40 (s, CH_{cod}), 53,80 (s, N- CH_2), 84,22 (s, CH_{cod}), 84,61 (s, CH_{cod}), 119,28, 121,65 (s, N- $\text{CH}=\text{CH}-\text{N}$), 127,87-136,77 (m, Ar-C-P), 181,31 (s, NCN).

IR (ATR): $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 3148, 3092, 2948, 2925, 2881, 2869, 2831 (C-H, alkil), 1571 (=C-H, cod), 1454, 1407, 1397 (=C-H, aromás), 1230, 727, 701, 686 (=C-H, Bnmim).

MS(ESI), m/z for $[\text{M}-\text{Cl}]$: számolt: 473,1563, mért: 473,1565.

Kitermelés: 245 mg (74%).

3.2.1.5. [IrCl(cod)(2,4,6-triMeBnmim)] (7) jellemzése

^1H NMR (360 MHz, C_6D_6), δ/ppm : 1,42-1,75 (m, 5H; $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 2,05-2,26 (m, 12H; $\text{CH}_{2,\text{cod}}$, CH_3), 2,99 (m, 1H; CH_{cod}), 3,18 (m, 1H; CH_{cod}), 3,45 (s, 3H; CH_3), 4,44 (s, 1H; CH_{cod}), 5,12 (s, 1H; CH_{cod}), 5,22-5,32 (m, 2H; NCH_2C), 5,87-5,99 (m, 2H; N- $\text{CH}=\text{CH}-\text{N}$), 6,63-6,68 (m, 2H; CH_{ph}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (90 MHz, C_6D_6), δ/ppm : 19,56 (s, Ar- CH_3), 20,65 (s, Ar- CH_3), 29,75 (s, $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 32,29 (s, $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 33,71 (s, $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 33,91 (s, $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 36,99 (s, NCH_3), 48,35 (s, NCH_2), 49,68 (s, CH_{cod}), 50,11 (s, CH_{cod}), 84,23 (s, CH_{cod}), 84,27 (s, CH_{cod}), 117,89 (s, N- $\text{CH}=\text{CH}-\text{N}$), 120,45 (s, N- $\text{CH}=\text{CH}-\text{N}$), 129,30-129,55, 138,00-138,33 (s, Ar-C), 181,35 (s, NCN).

IR (ATR): $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 2929, 2878, 2831 (C-H, alkil), 1563 (=C-H, cod), 1446, 1402, 1326 (=C-H, aromás), 1197, 1115, 995, 863, 731, 707, 688 (=C-H, 2,4,6-triMeBnmim).

MS(ESI), m/z for $[M - \text{Cl} + 2\text{H}]$: számolt: 515,2033, mért: 515,2034.

Kitermelés: 217 mg (87%).

3.2.2. Általános szintézis módszer Ir(I)-NHC-foszfín komplexek előállítására

Az Ir(I)-NHC-foszfín komplexeket az irodalmi leírással megegyező módon állítottam elő^{16,118}. Egy Schlenk edénybe szilárdan bemértem az **1-7** karbén komplex valamelyikét (100 mg), és inert körülmények között 10 ml metanolban oldottam. Ezután az elegyhez ekvivalens mennyiségű foszfint adtam (PPh_3 , **a**; mtpms-Na , **b**; mtppts-Na_3 , **c**). Az oldat sárga színe a foszfín hatására pillanatszerűen pirosra változott. Szobahőmérsékleten, 30 percen keresztül kevertettem.

Abban az esetben, amikor PPh_3 -t használtam, vákuummal eltávolítottam az oldószert, és pentánnal kétszer mostam a szilárd anyagot. Az $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{emim})(\text{PPh}_3)]$ (**2a**) esetén szükség volt oszlopkromatográfiás tisztításra (oszlop: szilika, 60 Å, 70-230 mesh, az alkalmazott eluens diklórmétán/metanol 6/1 arányú elegye volt).

A szulfonált trifenilfoszfín tartalmú komplexek esetén az elegyet Hyflo[®] Super-Cel[®] szűrési segédanyagon átszűrtem, a keletkezett NaCl eltávolítása végett. Ezt követően bepároltam az elegyet, és dietil-éterrel kétszer mostam, majd vákuum alatt szárítottam. Mindegyik esetben argon alatt tároltam az Ir-karbén-foszfín komplexeket.

A katalizátorok szerkezetét és tisztaságát különböző spektroszkópiai módszerekkel igazoltam (^1H -, ^{13}C -, ^{31}P NMR, IR, ESI-MS).

3.2.2.1. [Ir(cod)(mmim)(mtppps)] (1b) jellemzése

^1H NMR (360 MHz, MeOD), δ/ppm : 2,19-2,32 (m, 8H; $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 3,69 (s, 6H; CH_3N), 3,94 (s, 2H; CH_{cod}), 4,63 (s, 2H; CH_{cod}), 7,14-7,62 (m, 14H; Ar- $\text{CH}_{\text{foszfin}}$), 8,09 (d, $^2J(\text{H,H})=7,1\text{Hz}$, 1H; N-CH=CH-N), 8,61 (d, $^2J(\text{H,H})=11,52\text{Hz}$, 1H; N-CH=CH-N).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (90 MHz, MeOD), δ/ppm : 30,24 (s, $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 30,88 (s, $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 36,59 (s, NCH₃), 80,39 (s, CH_{cod}), 86,82 (s, CH_{cod}), 123,61 (s, N-CH=CH-N), 128,83-146,17 (m, Ar-C-P), 174,07 (d, $J(\text{C,P})=10\text{Hz}$; NCN).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (146 MHz, MeOD), δ/ppm : 18,43 (s).

IR (ATR): $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 3416 (O-H), 2919, 2871 (C-H, alkil), 1571 (=C-H, cod), 1459, 1434, 1393, 1212 (=C-H, aromás), 1091 (S=O), 1029, 994, 787, 745, 695, 613 (=C-H, mmim).

MS(ESI), m/z for $[\text{M} - \text{Na} - \text{H}]$: számolt: 761,1549, mért: 761,1549.

Kitermelés: 116 mg (84%).

3.2.2.2. [IrCl(cod)(emim)(PPh₃)] (2a) jellemzése

^1H NMR (360 MHz, MeOD), δ/ppm : 1,31 (t, $^3J(\text{H,H})=7,2\text{Hz}$, 3H; NCH₂CH₃), 2,26-2,40 (m, 4H; $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 2,51-2,61 (m, 4H; $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 3,72 (s, 3H; CH_3N), 4,00-4,07 (m, 2H; CH_{cod}), 4,08-4,13 (m, 1H; NCH₂CH₃), 4,43-4,51 (m, 1H; NCH₂CH₃), 4,53-4,74 (m, 2H; CH_{cod}), 7,32-7,68 (d, $^2J(\text{H,H})=0,5\text{Hz}$, 1H; NCHCHN; d, $^2J(\text{H,H})=0,5\text{Hz}$, 1H; NCHCHN; m, 15H, Ar- $\text{CH}_{\text{foszfin}}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (90 MHz, MeOD), δ/ppm : 13,87 (s, CH₂CH₃), 29,98 (s, $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 30,48 (s, $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 30,54 (s, $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 31,25 (s, $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 36,48 (s, N-CH₃), 45,29 (s, N-CH₂), 79,82 (s, CH_{cod}), 80,17 (s, CH_{cod}), 85,81 (d, CH, $J(\text{C,P})=11\text{Hz}$, CH_{cod}), 86,46 (d, $J(\text{C,P})=11\text{Hz}$, CH_{cod}), 120,90, 124,14 (s, N-CH=CH-N), 128,79-133,89 (m, Ar-C-P), 173,49 (d, NCN, $^2J(\text{C,P})=9,8\text{Hz}$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (146 MHz, MeOD), δ/ppm : 18,46 (s).

IR (ATR): $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 3388 (O-H, víz), 2935, 2880, 2833 (C-H, alkil), 1571 (=C-H, cod), 1475, 1433, 1400 (=C-H, aromás), 1091, 1025, 997, 533 (=C-H, emim).

MS(ESI), m/z for $[\text{M}-\text{Cl}+\text{H}^+]$: számolt: 673,2318, mért: 673,2329.

Kitermelés: 182 mg (76%).

3.2.2.3. $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{hexmim})(\text{PPh}_3)]$ (4a) jellemzése

^1H NMR (360 MHz, MeOD), δ/ppm : 1,06-1,20 (t, $^3J(\text{H},\text{H})=1,65$ Hz, 3H; $\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$), 1,44-1,49 (m, 6H; $\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1,73-1,75 (m, 1H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 2,11-2,12 (m, 1H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 2,26-2,54 (m, 8H; $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 3,63 (s, 3H; CH_3N), 3,88-3,94 (m, 2H; CH_{cod}), 4,05-4,07 (m, 1H; $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$), 4,28-4,32 (m, 1H; $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$), 4,34-4,36 (m, 1H; CH_{cod}), 4,50-4,66 (m, 1H; CH_{cod}), 7,24 (s, 1H; $\text{N}-\text{CH}=\text{CH}-\text{N}$), 7,34 (s, 1H; $\text{N}-\text{CH}=\text{CH}-\text{N}$), 7,44-7,68 (m, 15H; $\text{Ar}-\text{CH}_{\text{foszfin}}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (90 MHz, MeOD), δ/ppm : 13,20 (s, $\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$), 22,42 (s, $\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}_3$), 26,48 (s, $\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 29,58 (s, $\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 29,70 (s, $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 30,22 (s, $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 31,04 (s, $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 31,42 (s, $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 31,62 (s, $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 36,49 (s, NCH_3), 50,65 (s, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$), 79,91 (s, CH_{cod}), 80,15 (s, CH_{cod}), 85,52 (d, CH_{cod} ; $^2J(\text{C},\text{P}) = 12$ Hz), 86,74 (d, CH_{cod} ; $^2J(\text{C},\text{P}) = 11$ Hz), 121,42 (s, $\text{N}-\text{CH}=\text{CH}-\text{N}$), 124,05 (s, $\text{N}-\text{CH}=\text{CH}-\text{N}$), 128,81-133,88 (m, $\text{Ar}-\text{C}-\text{P}$), 173,49 (d, NCN ; $^2J(\text{C},\text{P}) = 9,85$ Hz).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (146 MHz, MeOD), δ/ppm : 18,49 (s).

IR (ATR): $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 3364 (O-H), 3050, 2925, 2866, 2826 (C-H, alkil), 1570 (=C-H, cod), 1457, 1433, 1405 (=C-H, aromás), 1090, 996, 748, 695 (=C-H, hexmim).

MS(ESI), m/z for $[\text{M} - \text{Cl} + \text{H}]$: számolt: 729,2944, mért: 729,2946.

Kitermelés: 112 mg (75%).

3.2.2.4. [Ir(cod)(hexmim)(mtppps)] (4b) jellemzése

^1H NMR (360 MHz, MeOD), δ/ppm : 1,07 (t, $^3J(\text{H,H})=6,05$ Hz, 3H; $\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$), 1,43-1,54 (m, 4H; $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 1,74-1,76 (m, 2H; $\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2,15-2,22 (m, 2H; $\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2,26-2,49 (m, 4H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 2,50-2,62 (m, 4H; $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 3,70 (s, 3H; CH_3N), 3,79-3,83 (m, 1H; $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$), 3,85-3,93 (m, 2H; CH_{cod}), 4,32-4,38 (m, 1H; $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$), 4,40-4,72 (m, 2H; CH_{cod}), 7,21-7,65 (m, 14H; $\text{Ar-CH}_{\text{foszfin}}$), 8,10 (d, $^2J(\text{H,H}) = 7,2$ Hz, 1H; NCHCHN), 8,56 (d, $^2J(\text{H,H}) = 11,5$ Hz, 1H; NCHCHN).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (90 MHz, MeOD), δ/ppm : 13,19 (s, $\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$), 22,36 (s, $\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}_3$), 26,43 (s, $\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 29,75 (s, $\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 29,78 (s, $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 30,70 (s, $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 30,73 (s, $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 31,35 (s, $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 31,47 (s, $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 36,73 (s, N- CH_3), 50,69 (s, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$), 80,12 (s, CH_{cod}), 80,45 (s, CH_{cod}), 85,96 (d, $J(\text{C,P}) = 12$ Hz; CH_{cod}), 87,25 (d, $J(\text{C,P}) = 11$ Hz; CH_{cod}), 121,46 (s, N- $\text{CH}=\text{CH}-\text{N}$), 124,07 (s, N- $\text{CH}=\text{CH}-\text{N}$), 128,86-146,31 (m, Ar-C-P), 173,21 (d, $J(\text{C,P})=10,5$ Hz; NCN).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (146 MHz, MeOD), δ/ppm : 18,60 (s).

IR (ATR): $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 3418 (O-H), 3100, 3055, 2928, 2874 (C-H, alkil), 1571 (=C-H, cod), 1464, 1435, 1395 (=C-H, aromás), 1203, 1139 (S=O), 1089, 1030, 993, 747, 694 (=C-H, hexmim).

MS(ESI), m/z for $[\text{M} + \text{Na} + \text{H}]$: számolt: 831,2332, mért: 831,2332.

Kitermelés: 140 mg (87%).

3.2.2.5. $\text{Na}_2[\text{Ir}(\text{cod})(\text{hexmim})(\text{mtppts})]$ (4c) jellemzése

^1H NMR (360 MHz, D_2O), δ/ppm : 0,62 (s, 3H; $\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$), 0,99-1,29 (m, 10H; $\text{CH}_{2,\text{cod}}$, $\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1,73-2,21 (m, 6H; $\text{CH}_{2,\text{cod}}$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 3,14 (s, 1H; $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$), 3,35 (s, 3H; CH_3N),

3,45 (s, 2H; CH_{cod}), 3,91 (s, 1H; $NCH_2(CH_2)_4CH_3$), 4,19 (s, 1H; CH_{cod}), 4,46 (s, 1H; CH_{cod}), 6,72 (s, 2H; $N-CH=CH-N$), 7,08-7,88 (m, 12H; Ar-C-P).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (90 MHz, D_2O), δ/ppm : 13,35 (s, $N(CH_2)_5CH_3$), 21,79 (s, $N(CH_2)_4CH_2CH_3$), 25,67 (s, $N(CH_2)_3CH_2CH_2CH_3$), 29,43 (s, $N(CH_2)_2CH_2(CH_2)_2CH_3$), 29,62 (s, $NCH_2CH_2(CH_2)_3CH_3$), 30,12 (s, $CH_{2,\text{cod}}$), 30,52 (s, $CH_{2,\text{cod}}$), 30,78 (s, $CH_{2,\text{cod}}$), 31,09 (s, $CH_{2,\text{cod}}$), 36,83 (s, $N-CH_3$), 50,46 (s, $NCH_2(CH_2)_4CH_3$), 79,96 (s, CH_{cod}), 81,08 (s, CH_{cod}), 88,50 (d, $J(\text{C},\text{P}) = 11$ Hz; CH_{cod}), 89,90 (d, $J(\text{C},\text{P}) = 9$ Hz; CH_{cod}), 121,34 (s, $N-CH=CH-N$), 123,97 (s, $N-CH=CH-N$), 128,27-143,49 (m, Ar-C-P), 171,50 (d, $J(\text{C},\text{P})=10$ Hz; NCN).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (146 MHz, D_2O), δ/ppm : 19,25 (s).

IR (ATR): $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 3461 (O-H), 2929, 2853 (C-H, alkil), 1571 ($=\text{C}-\text{H}$, cod), 1461, 1397 ($=\text{C}-\text{H}$, aromás), 1175 (S=O), 1037, 994, 791, 694 ($=\text{C}-\text{H}$, hexmim).

MS(ESI), m/z for $[\text{M} + \text{Na} + \text{H}]$: számolt: 1035,1107, mért: 1035,1104.

Kitermelés: 76 mg (55%).

3.2.2.6. **[Ir(cod)(omim)(mtppps)] (5b) jellemzése**

^1H NMR (360 MHz, MeOD), δ/ppm : 1,06-1,08 (m, 3H; $(N(CH_2)_7CH_3)$, 1,45 (m, 4H; $CH_{2,\text{cod}}$, 16H $NCH_2(CH_2)_6CH_3$), 2,31 (m, 1H; $CH_{2,\text{cod}}$), 2,49-2,62 (m, 3H; $CH_{2,\text{cod}}$), 3,69 (s, 3H; $CH_3\text{N}$), 3,84-4,07 (m, 2H; CH_{cod} , 1H; $NCH_2(CH_2)_6CH_3$), 4,35 (m, 1H; $NCH_2(CH_2)_6CH_3$), 4,54 (m, 1H; CH_{cod}), 4,73 (m, 1H; CH_{cod}), 7,21-7,65 (m, 14H; Ar-C-P), 8,10 (d, $^2J(\text{H},\text{H})=7,7$ Hz, 1H; $NCHCHN$), 8,55 (d, $^2J(\text{H},\text{H})=10,44$ Hz, 1H; $NCHCHN$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (90 MHz, MeOD), δ/ppm : 13,26 (s, $N(CH_2)_7CH_3$), 22,49 (s, $N(CH_2)_6CH_2CH_3$), 26,76 (s, $N(CH_2)_5CH_2CH_2CH_3$), 29,06 (s, $N(CH_2)_4CH_2(CH_2)_2CH_3$), 29,21 (s, $N(CH_2)_3CH_2(CH_2)_3CH_3$), 29,78 (s, $NCH_2CH_2CH_2(CH_2)_4CH_3$), 30,49 (s, $CH_{2,\text{cod}}$), 30,75 (s, $CH_{2,\text{cod}}$), 31,36 (s,

CH_{2,cod}), 31,77 (s, CH_{2,cod}), 36,75 (s, NCH₃), 50,71 (s, NCH₂(CH₂)₆CH₃), 80,13 (s, CH_{cod}), 80,44 (s, CH_{cod}), 85,98 (d, J(C,P) = 12 Hz; CH_{cod}), 87,29 (d, J(C,P) = 12 Hz; CH_{cod}); 121,49 (s, NCH=CHN), 124,09 (s, NCH=CHN), 128,99-134,78 (m, Ar-C-P), 146,24 (d, J(C,P) = 11 Hz, NCN).

³¹P{¹H} NMR (146 MHz, MeOD), δ/ppm: 18,63 (s).

IR (ATR): $\bar{\nu}$ /cm⁻¹: 3470 (O-H), 2930, 2887 (C-H, alkil), 1574 (=C-H, cod), 1437, 1439, 1232 (=C-H, aromás), 1094 (S=O), 1037, 1019, 785, 735, 698 (=C-H, omim).

MS(ESI), m/z for [M + Na]: számolt: 859,2645, mért: 859,2645.

Kitermelés: 103 mg (56%).

3.2.2.7. [IrCl(cod)(Bnmim)(PPh₃)] (6a) jellemzése

¹H NMR (360 MHz, MeOD), δ/ppm: 2,09-2,61 (m, 8H; CH_{2,cod}), 3,72 (s, 3H; CH₃), 3,93 (m, 1H; CH_{cod}), 4,02 (m, 1H; CH_{cod}), 4,31 (m, 1H; CH_{cod}), 4,75 (m, 1H; CH_{cod}), 4,89 (d, ²J(H,H)=15 Hz, 1H; CH₂), 5,65 (d, ²J(H,H)=15 Hz, 1H; CH₂), 7,23 (d, ²J(H,H)=21 Hz, 2H; N-CH=CH-N), 7,47-7,69 (m, 20H; Ar-CH_{foszfin}).

¹³C{¹H} NMR (90 MHz, MeOD), δ/ppm: 29,39 (s, CH_{2,cod}), 29,85 (s, CH_{2,cod}), 31,06 (s, CH_{2,cod}), 31,76 (s, CH_{2,cod}), 36,77 (s, NCH₃), 53,94 (s, NCH₂), 80,06 (s, CH_{cod}), 80,83 (s, CH_{cod}), 86,04 (d, J(C,P)=12 Hz; CH_{cod}), 87,04 (d, J(C,P)=11 Hz; CH_{cod}), 122,54 (s, N-CH=CH-N), 124,04 (s, N-CH=CH-N), 127,47-135,64 (m, Ar-C-P), 174,85 (d, J(C,P)= 10 Hz; NCN).

³¹P{¹H} NMR (146 MHz, MeOD), δ/ppm: 18,21 (s).

IR (ATR): $\bar{\nu}$ /cm⁻¹: 3393 (O-H), 3065, 2939 (C-H, alkil), 1572 (=C-H, cod), 1480, 1433, 1404 (=C-H, aromás), 1094, 999, 733, 699 (=C-H, Bnmim).

MS(ESI), m/z for [M – Cl + H]: számolt: 735,2475, mért: 735,2477.

Kitermelés: 80 mg (58%).

3.2.2.8. [Ir(cod)(Bnmim)(mtppms)] (6b) jellemzése

^1H NMR (360 MHz, MeOD), δ/ppm : 2,13-2,38 (m, 4H; $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 2,51-2,71 (m, 4H; $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 3,84 (s, 3H; CH_3), 3,98-4,08 (m, 2H; CH_{cod}), 4,33-4,88 (m, 2H; CH_{cod}), 4,94 (d, $^2J(\text{H,H})=15$ Hz, 1H; CH_2), 5,79 (d, $^2J(\text{H,H})=15$ Hz, 1H; CH_2), 7,18-7,89 (m, 19H; Ar- $\text{CH}_{\text{foszfin}}$, CH_{ph}), 8,19 (d, $^2J(\text{H,H})=8$ Hz, 1H; NCHCHN), 8,72 (d, $^2J(\text{H,H})=11$ Hz, 1H; NCHCHN).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (90 MHz, MeOD), δ/ppm : 29,35 (s, $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 29,84 (s, $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 30,97 (s, $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 31,71 (s, $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 36,93 (s, N- CH_3), 53,97 (s, N- CH_2), 80,11 (s, CH_{cod}), 81,20 (s, CH_{cod}), 86,70 (d, $J(\text{C,P})=12$ Hz, CH_{cod}), 87,69 (d, $J(\text{C,P})=11$ Hz; CH_{cod}), 122,80 (s, N- $\text{CH}=\text{CH}-\text{N}$), 124,08 (s, N- $\text{CH}=\text{CH}-\text{N}$), 127,30-129,74 (m, CH_{ph}), 130,30-146,29 (m, Ar-C-P), 174,57 (d, $J(\text{C,P})=9,8$ Hz, NCN).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (146 MHz, MeOD), δ/ppm : 18,32(s).

IR (ATR): $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 3435 (O-H), 2929, 2883, 2833 (C-H, alkil), 1571 (=C-H, cod), 1453, 1434, 1398 (=C-H, aromás), 1229, 1192 (S=O), 1030, 784, 732, 698 (=C-H, Bnmim).

MS(ESI), m/z for $[\text{M}+\text{Na}+\text{H}]$: számolt: 837,1862, mért: 837,1865.

Kitermelés: 136 mg (81%).

3.2.2.9. $\text{Na}_2[\text{Ir}(\text{cod})(\text{Bnmim})(\text{mtppts})]$ (6c) jellemzése

^1H NMR (360 MHz, MeOD), δ/ppm : 2,00 (m, 3H; $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 2,18-2,28 (m, 2H; CH_{cod}), 2,52-2,71 (m, 4H; $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 3,45-3,49 (m, 1H; $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 3,87 (s, 3H; CH_3), 3,99 (s, 1H; CH_{cod}), 4,20 (s, 1H; CH_{cod}), 4,94 (d, $^2J(\text{H,H})=15$ Hz, 1H; CH_2), 5,81 (d, $^2J(\text{H,H})=15$ Hz, 1H; CH_2), 7,09-7,79 (m, 17H; Ar- $\text{CH}_{\text{foszfin}}$), 8,11 (d, $^2J(\text{H,H})=7$ Hz, 1H; N- $\text{CH}=\text{CH}-\text{N}$), 8,47 (d, $^2J(\text{H,H})=12$ Hz, 1H; N- $\text{CH}=\text{CH}-\text{N}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (90 MHz, MeOD), δ/ppm : 29,19 (s, $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 29,66 (s, $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 30,98 (s, $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 31,73 (s, $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 37,08 (s, NCH $_3$), 54,06 (s, NCH $_2$), 80,46

(s, CH_{cod}), 81,88 (s, CH_{cod}), 88,10 (d, J(C,P)=13 Hz; CH_{cod}), 89,13 (d, J(C,P)=11 Hz; CH_{cod}), 123,26 (s, N-CH=CH-N), 124,24 (s, N-CH=CH-N), 127,11-146,64 (m, Ar-C-P), 173,81 (d, J(C,P)= 10 Hz; NCN).

³¹P{¹H} NMR (146 MHz, MeOD), δ/ppm: 18,70 (s).

IR (ATR): $\bar{\nu}$ /cm⁻¹: 3466 (O-H), 2931, 2885, 2864 (C-H, alkil), 1573 (=C-H, cod), 1497, 1454, 1399 (=C-H, aromás), 1198 (S=O), 1037, 1019, 785, 735, 698 (=C-H, Bnmim).

MS(ESI), m/z for [M + Na + H]: számolt: 1041,0637, mért: 1041,0635.

Kitermelés: 190 mg (83%).

3.2.3. [Ir(cod)(emim)(mtppps)] (2b) szintézise és jellemzése

Az [Ir(cod)(emim)(mtppps)] (2b) előállítását már korábban leírták¹⁹, azonban egy új szintézis módszert is kidolgoztam, [Ir(OMe)(cod)]₂ és [emimH][mtppps] só felhasználásával, azzal a céllal, hogy a komplex előállításának lépéseit redukáljam.

Az [Ir(cod)(emim)(mtppps)] (2b) szintéziséhez 55 mg (0,0083 mmol) [Ir(OMe)(cod)]₂-t oldottam fel argon alatt 20 ml acetonban. A barnás oldat színe 81 mg (0,166 mmol) [emimH][mtppps] só hozzáadása után azonnal pirosra változott. 40 °C-on 6 órán keresztül kevertem, majd vákuummal eltávolítottam az oldószert. Oszlopkromatográfiásan tisztítottam, ahol az eluens CH₂Cl₂:MeOH 6:1 arányú elegye volt. Végül szárazra pároltam, és dietiléterrel kétszer mostam, majd vákuum alatt szárítottam. Piros, szilárd terméket kaptam. A komplex ¹H-, ¹³C- és ³¹P NMR spektrumai az irodalmi adatokkal¹⁹ jó egyezést mutattak. Kitermelés: 109 mg (82%).

3.2.4. Általános szintézis módszer Ir-diNHC komplexek előállítására

Egy Schlenk edénybe bemértem 100 mg (0,222 mmol) [Ir(OMe)(cod)]₂-t, majd azt feloldottam 4 ml toluolban, majd hozzáadtam 60 mg (0,1509 mmol)

1,1'-metilén-bisz(3-benzil)imidazolium dikloridot (L1) vagy 73 mg (0,1509 mmol) 1,1'-metilén-bisz(3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolium)-dikloridot (L2) 3 ml toluolban oldva. Az oldatot 4 órán át 40 °C-on kevertetem, majd az oldószert vákuummal eltávolítottam. Oszlopkromatográfiásan megtisztítottam (eluens CH₂Cl₂/etil-acetát = 1/1). A terméket az eluens bepárlásával nyertem ki, kétszer mostam dietil-éterrel és vákuummal szárítottam. Szilárd, sárga termékeket kaptam. A kapott katalizátorok tisztaságát NMR, IR és ESI-MS vizsgálatokkal bizonyítottam. Mindkét esetben röntgendiffrakciós vizsgálatra alkalmas egykristályt nyertem benzolból.

3.2.4.1. Az $[\{\text{IrCl}(\text{cod})\}_2(\mu^2\text{-L1})]$ (8) jellemzése

¹H NMR (360 MHz, CDCl₃), δ/ppm: 1,51-1,55 (m, 2H; CH_{2,cod}), 1,72-1,76 (m, 2H; CH_{2,cod}), 1,83-1,90 (m, 4H; CH_{2,cod}), 2,20-2,35 (m, 8H; CH_{2,cod}), 2,88-2,89 (m, 2H; CH_{cod}), 2,91-2,99 (m, 2H; CH_{cod}), 4,66-4,68 (m, 2H; CH_{cod}), 4,76-4,78 (m, 2H; CH_{cod}), 5,66 (s, 4H; NCH₂Ar), 6,69 (s, 2H; NCH₂N), 7,35-7,36 (m, 12H; CH_{ph}), 7,86 (s, 2H; NCHCHN).

¹³C{¹H} NMR (90 MHz, CDCl₃), δ/ppm: 28,90 (s, CH_{2,cod}), 30,04 (s, CH_{2,cod}), 32,68 (s, CH_{2,cod}), 34,44 (s, CH_{2,cod}), 52,14 (s, CH_{cod}), 53,50 (s, CH_{cod}), 54,42 (s, NCH₂N), 62,19 (s, NCH₂Ar), 85,78 (s, CH_{cod}), 86,89 (s, CH_{cod}), 120,70 (s, N-CH=CH-N), 121,79 (s, N-CH=CH-N), 128,00-135,89 (s, Ar-C), 180,95 (s, NCN).

IR (ATR): $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 3084, 2931, 2856, 2833 (C-H, alkil), 1576 (=C-H, cod), 1496, 1456, 1397, 1329, 1228 (=C-H, aromás), 1183, 1107, 996, 972, 887, 762, 739 (=C-H, di-NHC).

MS(ESI), m/z for [M + H + Na]: számolt: 1023,2094, mért: 1023,2073.

Kitermelés: 178 mg (80%).

3.2.4.2. Az $[\{\text{IrCl}(\text{cod})\}_2(\mu^2\text{-L2})]$ (9) jellemzése

^1H NMR (360 MHz, C_6D_6), δ/ppm : 1,46-1,69 (m, 8H; $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 1,99-2,05 (m, 18H; CH_3 , 2H; $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 2,13-2,14 (m, 6H; $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 2,82-2,84 (m, 2H; CH_{cod}), 3,04 (m, 2H; CH_{cod}), 5,02-5,13 (m, 2H; CH_{cod} , m, 4H; NCH_2Ar), 5,52 (s, 2H; NCH_2N), 5,71-5,75 (s, 2H; CH_{cod}), 6,55 (s, 4H; CH_{ph}), 7,43 (s, 2H; N-CH=CH-N), 8,08 (s, 2H; N-CH=CH-N).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (90 MHz, C_6D_6), δ/ppm : 19,53 (s, CH_3), 20,62 (s, CH_3), 29,31 (s, $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 29,83 (s, $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 33,29 (s, $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 34,10 (s, $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 48,46 (s, NCH_2N), 50,54 (s, CH_{cod}), 52,22 (s, CH_{cod}), 62,73 (s, NCH_2Ar), 85,51 (s, CH_{cod}), 86,06 (s, CH_{cod}), 119,86 (s, N-CH=CH-N), 120,24 (s, N-CH=CH-N), 129,33-138,11 (s, CH_{ph}), 181,08 (s, NCN).

IR (ATR): $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 3085, 2919, 2875, 2831 (C-H, alkil), 1567 ($=\text{C-H}$, cod), 1444, 1402, 1346, 1324, 1215 ($=\text{C-H}$, aromás), 1190, 1062, 995, 968, 868, 853, 746 ($=\text{C-H}$, di-NHC).

MS(ESI), m/z for $[\text{M} - \text{Cl} + 2\text{H}]$: számolt: 1049,3447, mért: 1049,3437.

Kitermelés: 90 mg (55%).

3.2.5. Ir-diNHC-foszfín komplexek előállítása

Egy Schlenk edénybe bemértém 100 mg (0,065 mmol) $[\{\text{IrCl}(\text{cod})\}_2(\mu^2\text{-L1})]$ -t vagy $[\{\text{IrCl}(\text{cod})\}_2(\mu^2\text{-L2})]$ -t, és argon alatt oldottam 10 ml metanolban. A sárga oldathoz 52 mg (0,130 mmol) *mtpms* Na-sót vagy 81 mg (0,0130 mmol) *mtppts* Na-sót adtam hozzá, és szobahőmérsékleten 60 percig kevertettem. A foszfín hozzáadásakor az elegy sárga színe pillanatszerűen pirosra változott. A képződő NaCl eltávolításához Hyflo Super Cel szűrési segédanyagon átszűrtem az oldatot, majd bepároltam. A szűrlet bepárlása után kapott anyagot dietil-éterrel kétszer mostam, ezt követően pedig vákuum alatt szárítottam, és tároltam.

3.2.5.1. Az $[\{\text{Ir}(\text{cod})(\text{mtppps})\}_2(\mu^2\text{-L1})]$ (8b) jellemzése

^1H NMR (360 MHz, CD_2Cl_2), δ/ppm : 1,22 (s, 2H; $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 1,75-1,77 (m, 2H; $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 2,00 (m, 3H; $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 2,67-2,69 (m, 2H; $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 3,32 (s, 2H; $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 3,62 (s, 2H; CH_{cod}), 4,03-4,11 (m, 4H; CH_{cod}), 4,85 (m, 4H; CH_{cod}), 5,39-5,43 (m, 3H; $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 6,46 (s, 2H; NCH_2N), 6,8 (s, 4H; $\text{NCH}_2\text{-Ar}$), 7,05-7,07 (d, $J = 7$ Hz, 2H; NCH=CHN), 7,24-7,43 (m, 38H; Ar_{Ph}), 7,86(d, $J = 7$ Hz, 2H; NCH=CHN).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (90 MHz, CD_2Cl_2), δ/ppm : 28,44 (s, $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 29,55 (s, $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 32,16 (s, $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 32,95 (s, $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 54,92 (s, NCH_2N), 64,05 (s, NCH_2Ar), 81,66 (s, CH_{cod}), 82,20 (s, CH_{cod}), 87,71 (d, $J = 12$ Hz, CH_{cod}), 89,75 (d, $J = 12$ Hz, CH_{cod}), 124,34 (s, NCH=CHN), 125,51 (s, NCH=CHN), 128,54-133,88 (m, CH_{Ph}), 149,22 (d, $J = 12$ Hz, CH_{Ph}), 175,82 (d, $J = 9$ Hz, NCN).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (146 MHz, CD_2Cl_2), δ/ppm : 19,18(s).

IR (ATR): $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 3084, 2930, 2854, 2837 (C-H, alkil), 1577 (=C-H, cod), 1496, 1454, 1398, 1326, 1228 (=C-H, aromás), 1401 (C-P, mtppps), 1198, 1030 (S=O, mtppps), 1183, 1107, 996, 972, 887, 762, 739 (=C-H, di-NHC), 616.5, 534 (C-S, mtppps).

MS(ESI), m/z for $[\text{M} + \text{Na}]$: számolt: 1635,3519, mért: 1635,3526.

Kitermelés: 176 mg (52%).

3.2.5.2. Az $\text{Na}_4[\{\text{Ir}(\text{cod})(\text{mtppts})\}_2(\mu^2\text{-L1})]$ (8c) jellemzése

^1H NMR (360 MHz, MeOD), δ/ppm : 1,43 (s, 1H; $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 1,97 (m, 4H; $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 2,00 (m, 1H; $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 2,34-2,54 (m, 2H; $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 2,81-2,83 (s, 3H; $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 3,44 (s, 1H; $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 3,48 (s, 2H; $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 3,90 (s, 2H; $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 4,09 (s, 2H; CH_{cod}), 4,45-4,49 (m, 2H; CH_{cod}), 4,99 (m, 1H; CH_{cod}), 5,47 (m, 1H; CH_{cod}), 5,74-5,79 (s, 2H; CH_{cod}), 6,85 (s, 2H; NCH_2N), 7,22 (s, 4H; $\text{NCH}_2\text{-Ar}$), 7,39 (m, 4H; NCH=CHN), 7,46-8,40 (m, 34H; Ar_{Ph}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (90 MHz, MeOD), δ/ppm : 28,22 (s, $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 29,59 (s, $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 31,65 (s, $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 32,18 (s, $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 55,02 (s, NCH_2N), 64,06 (s, NCH_2Ar), 82,15 (s, CH_{cod}), 82,63 (s, CH_{cod}), 88,59 (d, $J = 11$ Hz, CH_{cod}), 91,67 (d, $J = 10$ Hz, CH_{cod}), 125,09 (s, $\text{NCH}=\text{CHN}$), 125,75 (s, $\text{NCH}=\text{CHN}$), 126,57-146,72 (m, CH_{Ph}), 175,04 (d, $J = 10$ Hz, NCN).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (146 MHz, MeOD), δ/ppm : 19,90(s).

IR (ATR): $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 3084, 2931, 2856, 2833 (C-H, alkil), 1576 ($=\text{C-H}$, cod), 1496, 1456, 1397, 1329, 1228 ($=\text{C-H}$, aromás), 1457 (C-P, *mtppts*), 1146, 1034 ($\text{S}=\text{O}$, *mtppts*), 1183, 1107, 996, 972, 883, 764, 739 ($=\text{C-H}$, di-NHC), 618, 525 (C-S, *mtppts*).

MS(ESI), m/z for $[\text{M}/2 + \text{Na} + \text{H}]$: számolt:1033,0481, mért:1033,0480.

Kitermelés: 184 mg (51%).

3.3. Kísérleti módszerek

3.3.1. Transzfer hidrogénezési reakciók

A reakcióelegyek összeállításakor oxigénmentes standard Schlenk technikát alkalmaztam, mivel az általam használt komplexek többsége levegőérzékeny volt. Egy Schlenk edénybe bemértem a szilárd katalizátort, bázist, belső standardként pedig naftalint alkalmaztam. Ezt követően argon atmoszféra alatt hozzáadtam 1 ml 2-propanolt majd a megfelelő szubsztrátumot. A reakcióedényt termosztálható üvegedénybe helyeztem. A kívánt hőmérsékleten állandó kevertetés mellett lejárta a reakció. A reakcióidő lejártá után jégbe helyezve befagyasztottam a reakciót. A reakcióelegyhez hozzáadtam 0,5 ml toluolt, és az így kapott oldatot egy MgSO_4 -tal töltött Pasteur pipettán átszűrtem. Ezt követően 20 μl reakció elegyet hígítottam 2 ml toluollal.

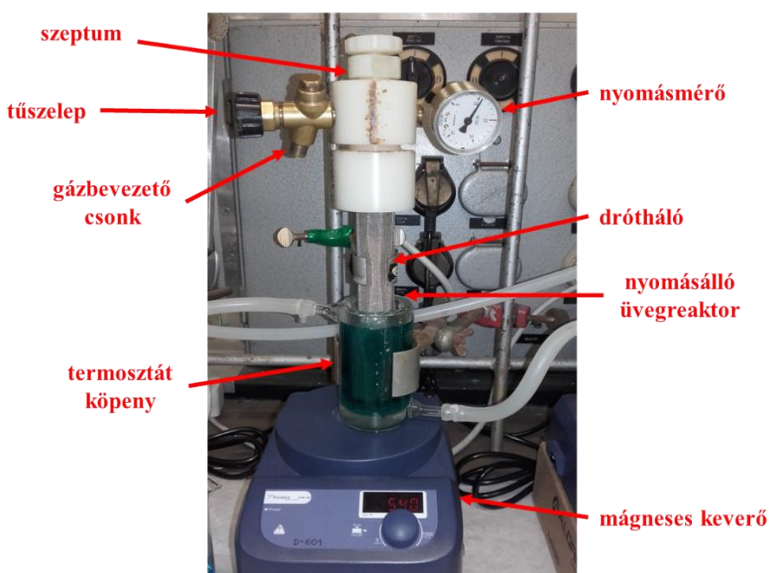
Abban az esetben, amikor vizet alkalmaztam oldószerként, a lehűtött reakcióelegyet 1 ml toluollal extraháltam, és a szerves fázist átszűrtem egy MgSO_4 -os Pasteur pipettán.

A termékek meghatározásához gázkromatográfiát alkalmaztam (Hewlett Packard 5890 Series II) lángionizációs detektor használatával. Az alkalmazott kolonna Cyclodex B (30 m x 0,320 mm x 0,25 μm) és SUPELCOWAX (30 m x 0,320 mm x 0,25 μm) volt. A Cyclodex kolonnát alkalmaztam a ciklohexanon, acetofenon és a származékai esetén, a fűtőprogram pedig a következő volt: a kolonna tér 100 °C volt 3 percig, majd a hőmérsékletet 45 °C/perc sebességgel emeltem 190 °C-ra, ezen a hőmérsékleten tartottam 5 percig. A benzofenon esetén más fűtőprogramot használtam: 100 °C-os volt 3 percig a kolonna tér, ezután 70 °C/perc sebességgel felfűtöttem 190 °C-ra, és további 3 percig 190 °C-on tartottam a hőmérsékletet. A benzilidénaceton és származékai esetén a SUPELCOWAX kolonnát használtam: a kolonna kezdeti hőmérséklete 100 °C volt (3 percig), majd a kolonna hőmérséklete folyamatosan emelkedett 45 °C/perc-cel egészen addig, míg elérte a 210 °C-t (további 2 percig ezen a hőmérséklet tartottam).

3.3.2. Hidrogénezési reakciók

A ketonok hidrogénezési reakcióit nyomásálló üvegreaktorban végeztem. A szilárd komponenseket (katalizátor, belső standard, bázis) bemértem az üvegreaktorba, majd ráhelyeztem a gumiszeptumot és a nyomásálló fejet. Argon/vákuum változtatásával eltávolítottam a levegőt. Argon atmoszféra alatt hozzáadtam 1 ml toluolt és a kívánt mennyiségű szubsztrátumot. Néhány másodpercig kevertettem, majd a gázbevezetőcsonkon keresztül megtöltöttem hidrogénnel. Ezt követően termosztálható duplafalú üvegedénybe tettem, és a megfelelő hőmérsékleten folyamatosan kevertettem mágneses keverő segítségével. A reakció befagyasztásához jéggel teli főzőpohárba helyeztem az

üvegreaktort, és a lehűlést követően óvatosan fellevegőztettem a rendszert. A reakcióelegyet az előző alpontban (3.3.1.) írtak szerint dolgoztam fel, és az alkalmazott analitikai módszer is ugyanaz volt.



20. ábra: Nyomásálló üvegreaktor

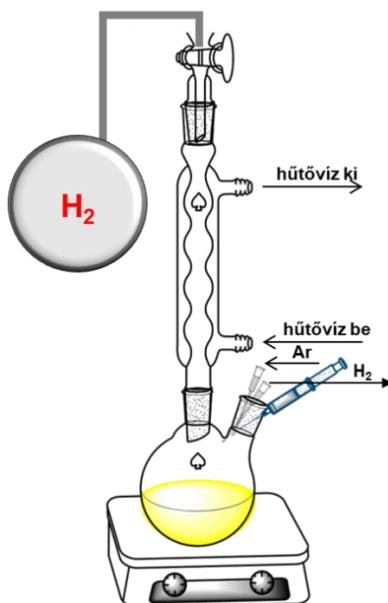
3.3.3. Dehidrogénezési reakciók

A szekunder alkoholok dehidrogénezési reakcióit egy hűtővel ellátott Schlenk edényben kiviteleztem. Bemértem a reakcióedénybe a komplexet, bázist és a belső standardot majd néhány argon/vákuum ciklust követően argon atmoszféra alatt a szilárd komponenseket 1 ml toluolban oldottam. Mágneses keverő segítségével kevertetem pár másodpercig, majd hozzáadtam a szubsztrátumot. Ezután ráhelyeztem a Schlenk edény csiszolatára a hűtőt, és olajfürdő segítségével beállítottam a megfelelő hőmérsékletet (95 °C). A reakció elindításakor az argonáramot elzártam, hogy az illékony komponensek ne távozzanak el, csak a keletkezett hidrogéngáz. A reakció idő elteltével az olajfürdőt eltávolítottam, és a reakcióedényt egy jéggel teli főzőpohárba

tettem. A hideg reakcióelegyet a korábban leírtak alapján dolgoztam fel, és a termékek elemzése szintén gázkromatográfiával történt (3.3.1.).

3.3.4. Dehidrogénezési – hidrogénezési katalitikus ciklus

A dehidrogénezési – hidrogénezési katalitikus ciklust egy speciális berendezésben hajtottam végre. Egy gömblombikba bemértem a szilárd katalizátort, a bázist és a belső standardot. A gömblombik csiszolatára helyeztem egy golyóshűtőt, a lombik másik nyílásán pedig – ami szeptummal volt ellátva – argont áramoltattam be. Argon alatt hozzáadtam 4 ml toluolt, a szubsztrátumot, és olajfürdő használatával biztosítottam a 95 °C-ot. Folyamatos kevertetés mellett a keletkező hidrogén gáz elvezetésével lejártsódott a reakció. Két óra elteltével mintát vettem a szeptumon keresztül, és az elegyet gázkromatográfiásan elemeztem. Ezt a lépést követte a hidrogénezési szakasz. A golyóshűtőhöz csatlakoztattam egy csappal ellátott H₂ gázzal töltött ballont. A hidrogénezés a csap kinyitásával indult meg. 1 óra elteltével ismét mintát vettem a reakcióelegyből, ezután elzártam a hidrogén ballon csapját, biztosítottam a keletkező H₂ elvezetését majd újra elindult a dehidrogénezési folyamat. Ezeket a lépéseket ismételtam 2 katalitikus cikluson keresztül.



21. ábra: A katalitikus ciklus során alkalmazott berendezés sematikus rajza

3.3.5. Új Ir(I)-NHC és Ir(I)-NHC-foszfín komplexek szerkezetazonosítása

Az előállított Ir(I)-NHC és Ir(I)-NHC-foszfín komplexek tisztaságát és szerkezetét igen széleskörű spektroszkópai módszerekkel vizsgáltam.

Az ^1H , ^{13}C , ^{31}P NMR spektrumokat Bruker 360 MHz NMR spektrométerrel rögzítettem szobahőmérsékleten. Referencia vegyületként 4,4-dimetil-4-szilapentán-1-szulfonsav nátrium sóját (DSS), tetrametilszilánt (TMS) és 85%-os foszforsavat alkalmaztam. A spektrumok értékeléséhez Bruker WIN-NMR szoftvert használtam.

Az infravörös spektrumokat PerkinElmer, Spectrum Two FT-IR Spektrométerrel vettem fel ATR módban.

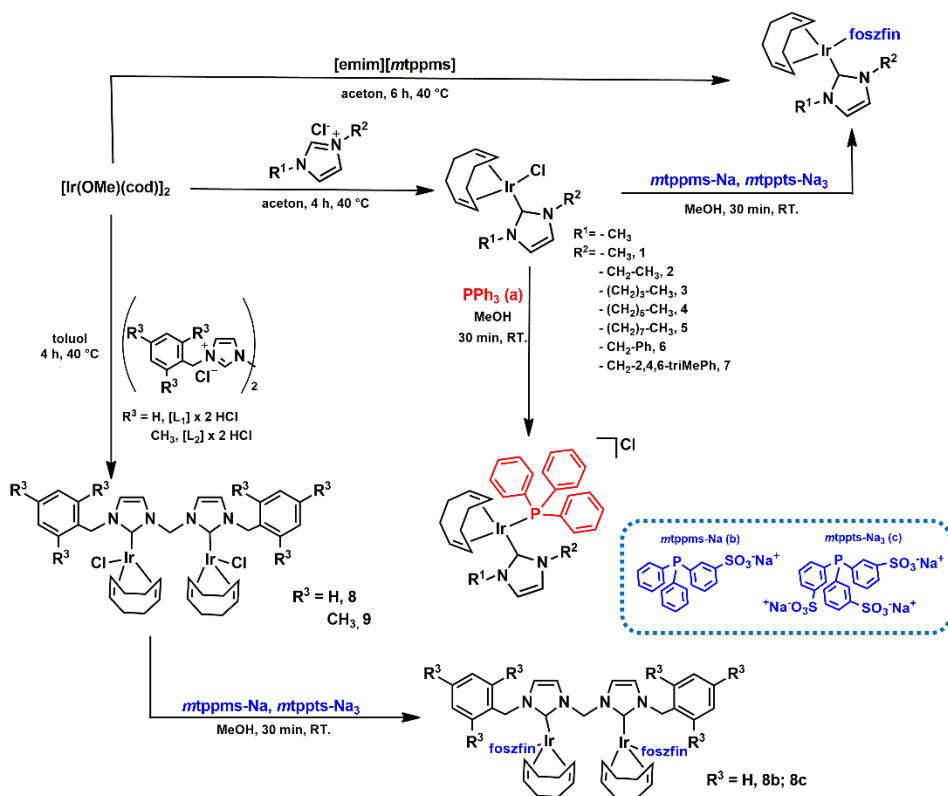
ESI-TOF-MS méréseket Bruker maXis II MicroTOF-Q típusú Qq-TOF-MS készüléken mérte Nagy Cynthia PhD hallgató (Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék) pozitív ion módban. A spektrumok kiértékeléséhez Compass Data Analysis 4.4 szoftvert használt a Brukertől.

Az $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{mmim})]$, **1**; $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{emim})]$, **2**; $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{Bnmim})]$, **6**; $[\text{IrCl}(\text{cod})(2,4,6\text{-triMeBnmim})]$, **7**; $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{mmim})(\text{mtppms})]$, **1b**; $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{emim})(\text{mtppms})]$, **2b**; $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{hexmim})(\text{mtppms})]$, **4b**; $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{Bnmim})(\text{PPh}_3)]$, **6a**; $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{Bnmim})(\text{mtppms})]$, **6b**; $[\{\text{IrCl}(\text{cod})\}_2(\mu^2\text{-L1})]$, **8** és az $[\{\text{IrCl}(\text{cod})\}_2(\mu^2\text{-L2})]$, **9** komplexek molekulaszervezetének meghatározásához szükséges röntgendiffrakciós adatokat Dr. Bényei Attila egyetemi docens (Debreceni Egyetem, Fizikai Kémiai Tanszék) gyűjtötte Bruker D8 egykristály röntgen diffrakciós készülékkel (Mo $\text{I}\mu\text{S3.0}$ Microfocus típusú sugárforrással, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; Photon II Charge-integrating Pixel Array detektor; MULTI-SCAN abszorpciós korrekciós módszer). A molekulaszervezetek meghatározását Dr. Udvardy Antal egyetemi adjunktus (Debreceni Egyetem, Fizikai Kémiai Tanszék) végezte el. Az adatokat az Olex2¹¹⁹, illetve a WinGX¹²⁰ grafikus keretrendszerbe integrált SHELXT¹²¹ és SIR-2014¹²² programokkal oldotta meg és SHELXL¹²³ programmal finomította. A szerkezeteket a PLATON¹²⁴ rendszerrel validálta, míg az ábrák elkészítéséhez az Olex2, és a Mercury¹²⁵ programot alkalmazta, a végleges CIF állományokat a publCIF¹²⁶ segédprogrammal véglegesítette. A vegyületek szerkezetét a Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) adatbázisban¹²⁷ helyeztük el.

4. Eredmények és értékelésük

4.1. Új Ir(I)-N-heterociklusos karbén komplexek és foszfinnal szubsztituált változataik

Doktori tanulmányaim során számos új, N-heterociklusos karbén és foszfin ligandumot tartalmazó irídium komplexet szintetizáltam (22. ábra). A kapott komplexek szerkezetét és tisztaságát többféle spektroszkópai módszerrel (^1H , ^{13}C , ^{31}P NMR; IR; ESI-MS; röntgenkristallográfia) széleskörűen vizsgáltam, és az előállított vegyületek aktivitását tanulmányoztam különböző homogén katalitikus reakciókban.

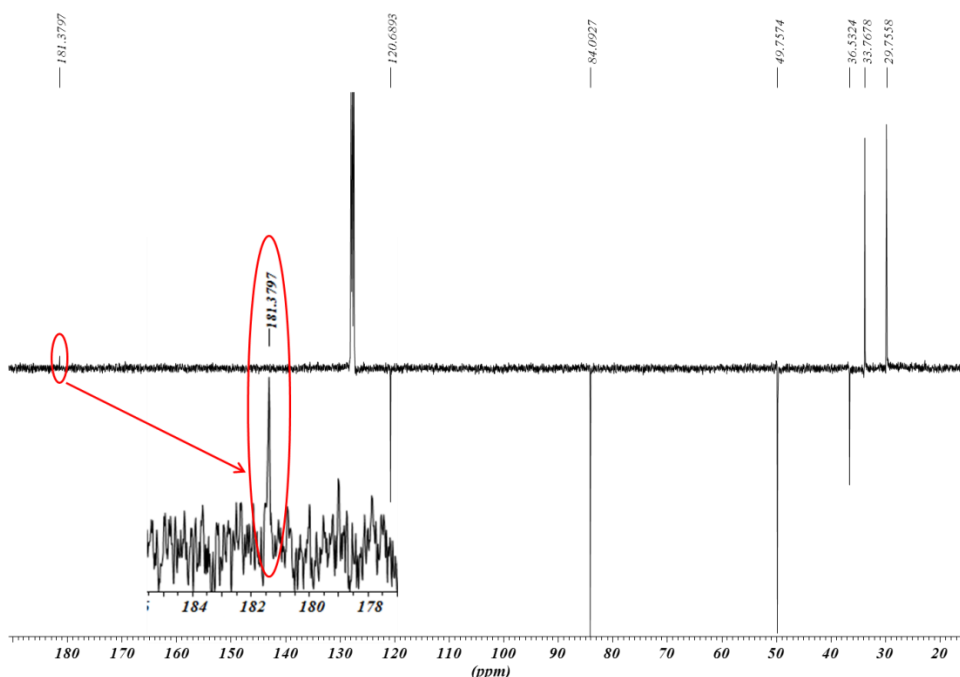


22. ábra: Ir(I)-NHC és Ir(I)-NHC-foszfin, valamint Ir(I)-diNHC, Ir(I)-diNHC-foszfin komplexek szintézisének reakciósémája

4.1.1. *N*-heterociklusos karbént tartalmazó Ir(I) komplexek előállítása és jellemzése

Az új Ir(I)-NHC (1-7) komplexeket az irodalmi leírásokkal megegyező módszerrel¹⁶ állítottam elő: az $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{OMe})_2]$ -t reagáltattam a megfelelő imidazólium sóval ($[\text{mmimH}]\text{Cl}$, $[\text{hexmimH}]\text{Cl}$, $[\text{omimH}]\text{Cl}$, $[\text{BnmimH}]\text{Cl}$, $[\text{2,4,6-triMeBnmimH}]\text{Cl}$). A kialakuló karbén ligandumok egyik nitrogénatomjához mindig metil-csoport, míg a másikkhoz egyre hosszabb szénlánc, ill. benzilcsoport csatlakozott. Ezáltal a nyert irídium-karbén komplexek térkitöltése szintén egyre nagyobb lett. Célkitűzéseimnek megfelelően tanulmányoztam a megnövekedett szénlánc katalizátor aktivitást módosító hatását a vizsgált katalitikus folyamatokban. Növekvő méretű alifás oldalláncok beépítésével párhuzamosan a komplexek szilárd formában történő kinyerése nehezebbé, míg az aromás oldallánc beépítésével könnyebbé vált, ami a karbén ligandum higroszkopikus voltaival volt összefüggésben.

Az Ir-komplexek szerkezetét többféle spektroszkópai módszerrel igazoltam. A komplexek kialakulásának egyik legjellemzőbb bizonyítéka az Ir-karbén-szén kötés, amely könnyen meghatározható a ^{13}C NMR spektrum felvételével. Az 1-es komplex ^{13}C NMR spektrumában 181,37 ppm kémiai eltolódásnál karbén szinglet jelet kaptam, ami jól látható a 23. ábrán. Az általam előállított katalizátorok karbén szén jelei 179-181 ppm között találhatóak.



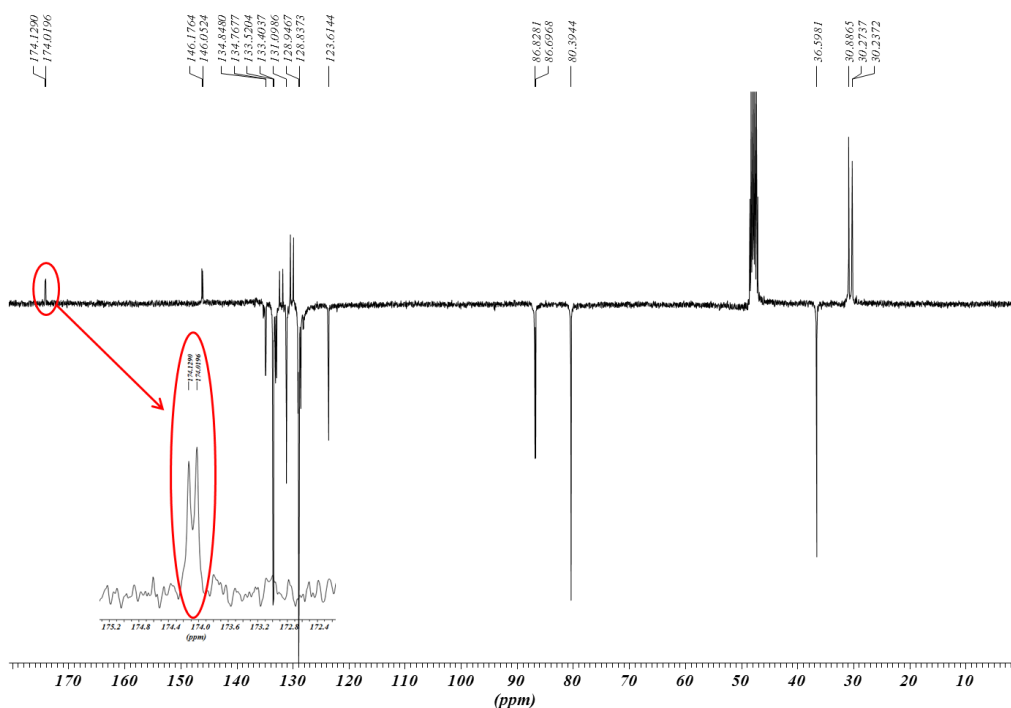
23. ábra: $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{mmim})]$, **1** komplex C_6D_6 -ban felvett ^{13}C NMR spektruma

Az **1**, **2**, **6**, **7** komplexek esetében röntgenkristallográfiás vizsgálatra alkalmas egykristályt nyertem ki benzolban. A kapott molekulaszervezeteket és a levont következtetéseket a 4.2.1. *alfejezetben* részletesen tárgyalom.

4.1.2. Foszfint és *N*-heterociklusos karbént egyaránt tartalmazó Ir(I)-katalizátorok előállítása és jellemzése

Irodalmi leírást¹⁶ követve az **1-6** Ir(I)-komplexeket trifenilfoszfinnal (a termékek jelzései: **2a**, **4a**, **6a**) vagy annak vízdoldható változataival (a termékek jelzései: *mtpms*-Na esetén **1b-6b**; *mtppts*-Na₃ esetén **1c-6c**) reagáltatva Ir-NHC-foszfín vegyes ligandumú katalizátorokhoz jutottam. A $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{emim})(\text{mtpms})]$, **2b** előállítására egy új eljárást is kidolgoztam: $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{OMe})]_2$ és $(\text{emimH})(\text{mtpms})$ acetonos oldatában mindkét ligandum

azonos lépésben koordinálódik. Erre a módszerre azért volt szükség, mert így az $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{emim})(\text{mtppms})]$, **2b** komplex előállítás lépéseit redukáltam. A kinyert vegyületeket NMR és IR spektroszkópai módszer segítségével jellemeztem. Foszfin jelenlétében a 171-174 ppm tartományban dublett jel (^{31}P $\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumban szinglet jel van, 18-19 ppm tartományban) észlelhető a ^{13}C spektrumban, ami az **1a-6c** komplexek kialakulására utal (24. ábra). A szén spektrumban a karbén szénhez tartozó jel dublettre történő felhasadása a kérdéses vegyületek foszfin tartalmával magyarázható.



24. ábra: $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{mmim})(\text{mtppms})]$, **1b** komplex MeOD-ban felvett ^{13}C NMR spektruma

Az **1b**, **2b**, **4b**, **6a**, **6b** komplexek egykristály röntgendiffrakciós módszerrel meghatározott molekulaszervezeteit a 4.2.2. *alfejezetben* mutatom be.

4.1.3. Új Ir(I)-(μ^2 -diNHC) komplexek előállítása és jellemzése

A diNHC ligandumok (1,1'-metilén-bisz(3-benzil-imidazólium), L1; 1,1'-metilén-bisz(3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazólium), L2) alkalmazása az átmenetifém komplexek nagyobb stabilitását eredményezheti, mint a rokon egyfogú karbének. Ezek a ligandumok kelátképző ligandumként viselkedhetnek, vagy kétmagvú komplexeket képezhetnek az átmenetifémionnal. A $[\{\text{RhCl}(\text{cod})\}_2(\mu^2\text{-diNHC})]^{112}$ vegyületek előállításának korábbi módszerét módosítva szintetizáltam az új $[\{\text{IrCl}(\text{cod})\}_2(\mu^2\text{-diNHC})]$, **8**, **9** komplexeket. Ebben az esetben úgy jártam el, hogy az $[\text{Ir}(\text{OMe})(\text{cod})]_2$ -t reagáltattam a megfelelő imidazólium só prekursorával ($\text{L1} \times 2 \text{ HCl}$, $\text{L2} \times 2 \text{ HCl}$ (22. ábra).

Az előállított vegyületeket (**8**, **9**) NMR- és IR-spektroszkópiával, valamint tömegspektrometriával jellemeztem. A **8** és **9** komplex molekulaszervezetét egykristály röntgendiffrakcióval igazoltuk (4.2.3. alfejezet). A röntgen- és NMR analízis alátámasztotta az L1 és L2 ligandum karbén típusú koordinációját (mindkét komplex esetén (**8,9**) a 180-182 ppm tartományban megjelentek a karbén-szén jelek a ^{13}C NMR spektrumban).

4.1.4. Vízoldható foszfin tartalmú, új Ir(I)-diNHC katalizátorok előállítása és jellemzése

Az $[\{\text{IrCl}(\text{cod})\}_2(\mu^2\text{-diNHC})]$, **8** katalizátort szulfonált foszfinnal (mtpms-Na (b) vagy mtppts-Na_3 (c)) reagáltatva vízoldható $[\{\text{Ir}(\text{cod})(\text{szulfonált foszfin})\}_2(\mu^2\text{-L1})]$, **8b**, **8c** komplexek állíthatók elő (22. ábra), a nyert katalizátorok **8b**, **8c** szerkezetét a korábbiaknak megfelelően jellemeztem (^1H -, ^{13}C -, ^{31}P NMR, IR, ESI-MS). Az NMR mérések eredményei alátámasztották a karbén-foszfin komplexek kialakulását. A ^{13}C spektrumban a karbén-szén rezonanciajele 175-176 ppm-nél található.

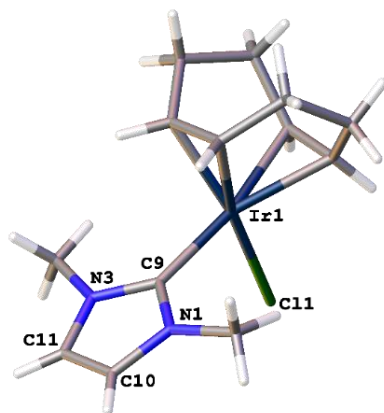
Az analóg NHC-szulfonált foszfinkomplexekhez hasonlóan^{16,118} az Ir(I) pozitív töltését a megfelelő foszfin ligandum -SO_3^- -csoportja semlegesíti, amit potenciometrikus klorid meghatározással igazoltam. Metanolban előállítottam a foszfin tartalmú $[\text{Na}_4\{\text{Ir}(\text{cod})(\text{mtppts})\}_2(\mu^2\text{-L1})]$, **8c** komplexet, melynek során NaCl is képződött. Klorid-ion szelektív elektróddal végzett mérés során (Metrohm 721 NET Titrino) azt találtam, hogy a foszfin-komplex képződésével (1 mM) egyidejűleg sztöchiometrikus mennyiségben NaCl (2 mM) kiválás történt, vagyis az Ir-diNHC-foszfin komplex előállítása közben valóban bekövetkezett a várt belső sóképződés.

4.2. Az Ir(I)-NHC és Ir(I)-NHC-foszfin komplexek egykristály röntgenkrisztallográfiás módszerrel meghatározott molekulaszervezetei

A doktori tanulmányaim során az előállított katalizátorok közül számos Ir-karbén (**1**, **2**, **6**, **7**), Ir-diNHC (**8**, **9**) és Ir-NHC-foszfin (**1b**, **2b**, **4b**, **6a**, **6b**) komplexnek meghatároztuk a molekulaszervezetét egykristály röntgenkrisztallográfia segítségével. A komplexek kristálytani adatait a *Függelék* tartalmazza.

4.2.1. Az Ir(I)-karbén komplexek molekulaszervezete

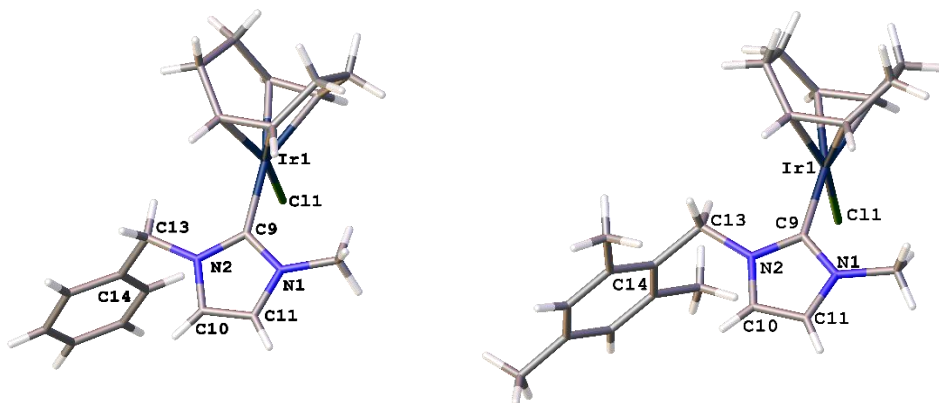
Az $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{mmim})]$, **1** vegyületet benzolból kristályosítottam $-18\text{ }^\circ\text{C}$ -on. A sárga kristályok tércsoportja a monoklin $P2_1/n$ -nek adódott. A vegyület aszimmetrikus egységében csak semleges $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{mmim})]$ található (*Függelék F1. táblázat*). Ennek a vegyületnek a tércsoportja megegyezik az ismert $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{emim})]$, **2** vegyületével, azonban az elemi cella térfogata kisebbnek adódott ($1400,98\text{ }\text{\AA}^3$, míg a **2** esetében ez $1478,06\text{ }\text{\AA}^3$), feltehetően a $[\text{mmim}]$ ligandum kisebb térkitöltése miatt.



25. ábra: Az $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{mmim})]$ (**1**) molekulaszerkezete

Az $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{mmim})]$, **1** $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{emim})]$, **2** és a $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{bmim})]$, **3** molekulaszerkezete alig tér el egymástól. A $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{bmim})]$ vegyület tércsoportja különbözik a hasonló **1** és **2** szerkezetétől, de ez sem tartalmaz a semleges komplex mellett vendégmolekulákat, a tércsoportja pedig a monoklin kristályosztályba tartozó $C2/c$. A három hasonló, alifás láncokat tartalmazó vegyület (**1**, **2**, **3**) esetében az Ir-C_{karbén} távolságok rendre 2,034(3) Å, 2,030(6) Å és 2,024(2) Å, melyek nem térnek el lényegesen az átlagos Ir-C_{karbén} 2,036 Å kötéstávolságtól.¹²⁶ Ugyanez mondható el a C10=C11 kötéstávolságokra is (1,328(5), 1,325(9), 1,344(4) Å), melyek kettőskötéseknek felelnek meg. A C9-Ir1-Cl1 szögek a három (**1**, **2**, **3**) komplexben rendre 88,65(7)°, 89,18(16)°, és 88,64(7)° nagyságúak, melyek jelentősen nem térnek el egymástól.

Az $[\text{IrCl}(\text{cod})(2,4,6\text{-triMeBnmim})]$, **7** komplexet a már korábban említett módon, benzolból kristályosítottam. A sárga kristályok aszimmetrikus egységében is csak a semleges komplex található vendégmolekulák nélkül, míg a $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{Bnmim})]$, **6** vegyület kristályának aszimmetrikus egységében két semleges Ir-komplex foglal helyet.

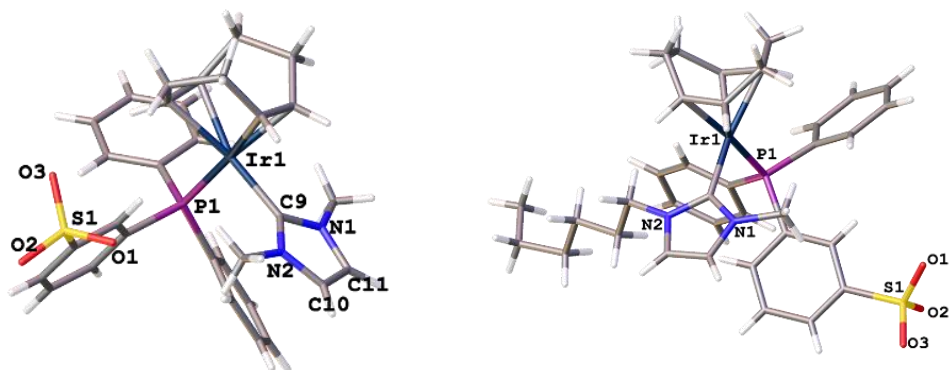


26. ábra: Az $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{Bnmim})]$, **6** és az $[\text{IrCl}(\text{cod})(2,4,6\text{-triMeBnmim})]$, **7** molekulaszerkezetei

Mindkét Ir-komplex (**6**, **7**) a monoklin $P2_1/c$ tércsoportban kristályosodik. A két komplex (**6**, **7**) molekulaszerkezetei jól fedésbe hozhatók egymással, az Ir-ionok környezete megegyezik, csak az 1,4,6-trimetil-fenil gyűrű állása változik (*Függelék, F6. ábra*). Az $[\text{IrCl}(\text{cod})(2,4,6\text{-triMeBnmim})]$, **7** komplexben az Ir- $\text{C}_{\text{kARBÉN}}$ kötéstávolság 2,036(4) Å, mely megegyezik az átlagos Ir- $\text{C}_{\text{kARBÉN}}$ 2,036 Å kötéstávolsággal.¹²⁶ A **7** komplex más szerkezeti paramétereiben is hasonlít a $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{Bnmim})]$, **6** komplexre így pl. az Ir(1)–C(9) 2,029(11) és az Ir(2)–C(29) 2,043(10) kötéstávolságokban is. További kötéstávolságokat lásd a *Függelékben*.

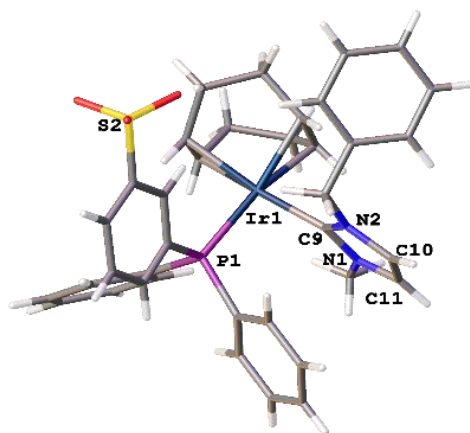
4.2.2. Az Ir(I)-kARBÉN-foszfin komplexek molekulaszerkezete

Az $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{mmim})(\text{mtppps})]$, **1b** és $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{Bnmim})(\text{mtppps})]$, **6b** komplexeket úgy kristályosítottam -18 °C-on, hogy a vegyületeket kloroformban oldottam fel, melyekre hexánt rétegeztem. Ezekről eltérően az $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{hexmim})(\text{mtppps})]$, **4b** komplex metanolból kristályosodott ki, -18 °C-on.



27. ábra: Az $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{mmim})(\text{mtppps})]$, **1b** és $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{hexmim})(\text{mtppps})]$, **4b** komplexek molekulaszerkezetei

(Az **1b** komplexből a CHCl_3 oldószermolekulákat a jobb áttekinthetőség kedvéért elhagytuk.)



28. ábra: Az $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{Bnmim})(\text{mtppps})]$, **6b** komplex molekulaszerkezete

Az $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{NHC})(\text{mtppps})]$ (NHC= mmim, emim, bmim, hexmim), **1b**, **2b**, **3b**, **4b** komplexek triklin $P\bar{1}$ tércsoportban kristályosodnak, azonban a $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{Bnmim})(\text{mtppps})]$, **6b** vegyület a monoklin $P2_1/c$ tércsoportban kristályosodik. A négy új (**1b**, **2b**, **4b**, **6b**) Ir(I)-komplex közül az $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{mmim})(\text{mtppps})]$, **1b** és $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{emim})(\text{mtppps})]$, **2b** esetén oldószermolekulákat is tartalmazott a kristály aszimmetrikus egysége

hasonlóan az irodalomból ismert $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{bmim})(\text{mtppms})]$ komplex esetéhez.¹⁶

A *mtppms* ligandumot tartalmazó komplexek esetén sem különböznek a Ir-C_{kARBÉN} kötéshosszak az átlagos értéktől (2,036 Å). A foszfin is tartalmazó komplexek legfontosabb távolságait a 2. táblázat tartalmazza. A zárójelben szereplő számok a kötésszögeknek és a kötéstávolságoknak a hibáját jelenti.

2. táblázat: Az $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{NHC})(\text{foszfin})]$ komplexek legfontosabb kötéshosszai (Å) és kötésszögei (°)

Komplexek	Ir1-C9	Ir1-P1	C10=C11	C9-Ir1-P1
$[\text{Ir}(\text{cod})(\text{mmim})(\text{mtppms})]$, 1b	2,031(4)	2,3152(10)	1,343(6)	91,48(11)
$[\text{Ir}(\text{cod})(\text{emim})(\text{mtppms})]$, 2b	2,037(11)	2,316(3)	1,29(3)	91,6(3)
$[\text{Ir}(\text{cod})(\text{bmim})(\text{mtppms})]$, 3b	2,033(11)	2,301(8)	1,342(2)	90,0(4)
$[\text{Ir}(\text{cod})(\text{hexmim})(\text{mtppms})]$, 4b	2,047(3)	2,3133(6)	1,328(4)	92,66(7)
$[\text{Ir}(\text{cod})(\text{Bnmim})(\text{mtppms})]$, 6b	2,041(2)	2,3179(6)	1,344(3)	89,16(6)

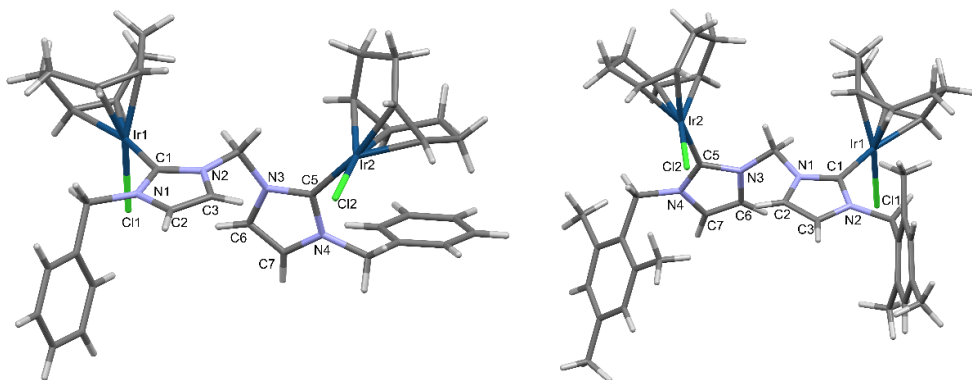
Megállapítottuk, hogy mindegyik *mtppms*-tartalmú Ir-komplex ikerionos szerkezetű, azaz a kristályrácsban nincsenek jelen nátrium-, illetve kloridionok.

Többféle oldószerben és módon próbáltunk (lassú diffúzió, lassú bepárlás) kristályokat nyerni. Rétegezve kaptunk mérésre alkalmas egykristályokat, amiket 150 K-en és szobahőmérsékleten is megmértünk. Minden igyekezetünk ellenére az $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{Bnmim})(\text{PPh}_3)]$, **6a** komplex esetén a szerkezeti modell jósági tényezői nagynak bizonyultak ($R=14,49\%$ és $wR_2=40,01\%$) így a kötésszögeket és a távolságokat nem elemeztük, azonban az atomok kapcsolódási sorrendje jól meghatározott (*Függelék, F11. ábra*). Ez annak tulajdonítható, hogy a kristály nem volt tökéletes (valószínűleg zárványok voltak benne).

Az általunk meghatározott molekulaszervezetek jól bizonyították, alátámasztották a spektroszkópai eredményeket.

4.2.3. Az $[\{\text{IrCl}(\text{cod})\}_2(\mu^2\text{-L1})]$ (**8**) és $[\{\text{IrCl}(\text{cod})\}_2(\mu^2\text{-L2})]$ (**9**) komplexek molekulaszerkezete

Az $[\{\text{IrCl}(\text{cod})\}_2(\mu^2\text{-L1})]$, **8** és $[\{\text{IrCl}(\text{cod})\}_2(\mu^2\text{-L2})]$, **9** komplexek molekulaszerkezete a 29. ábrán látható.



29. ábra: Az $[\{\text{IrCl}(\text{cod})\}_2(\mu^2\text{-L1})]$, **8** és $[\{\text{IrCl}(\text{cod})\}_2(\mu^2\text{-L2})]$, **9** komplexek szerkezete szilárd fázisban

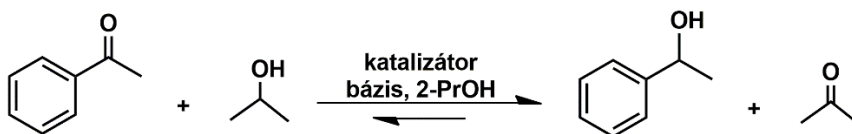
(A **9**-es komplexben a benzolmolekulákat az áttekinthetőség kedvéért kihagytuk.)

A **8**-as Ir-komplex monoklin $C2/c$ tércsoportban kristályosodik és elemi cellájába csak a semleges Ir-diNHC foglal helyet, míg az ugyancsak benzolból kristályosított **9**-es vegyület monoclinic $P2_1/c$ tércsoportban kristályosodik, és elemi cellájába a semleges komplex mellé két benzolmolekula is beépült. Mindkét komplexben a két $\text{IrCl}(\text{cod})$ részt a metilén-imidazolidén ligandumok kötik össze. A **8**-as komplexben az $\text{Ir}_{\text{kARBÉN}}$ kötések 2,017(3) Å és 2,022(4) Å hosszúak, míg a **9**-es komplexben ugyanezek hossza rendre 2,02(2) Å, melyek rövidebbek, mint az átlagos $(\text{COD})\text{ClIr-C}_{\text{kARBÉN}}$ távolságok (2,036 Å). Az **8**-as komplexben a $d_{\text{Ir1-Ir2}}$ távolág 6,931 Å, míg **9**-es komplexben 6,701 Å, melyek azt mutatják, hogy az Ir-centrumok között nincs kölcsönhatás. A komplexek legfontosabb kötéstávolságait lásd a *Függelékben*. A **8**-as komplexben a N1-

C4-N3 kötőszög $110,86^\circ$, míg a **9**-esben ugyanez $111,37^\circ$ és az imidazol síkok által bezárt szögek $88,30^\circ$, illetve $89,59^\circ$. A **8**-as komplexben nincs számottevő π - π kölcsönhatás a benzolgyűrűk között, és ugyanez igaz a **9**-es komplexre is, még az oldószermolekulák ellenére sem. A vegyületek kristályrácsaiban gyenge kölcsönhatások lépnek fel a C–H $\cdots$ Cl és a C–H $\cdots$ N atomok között (*Függelék, F13. táblázat, F15. táblázat*), melyek hozzájárulnak a kristályok stabilizálásához.

4.3. Ketonok transzfer hidrogénezése Ir(I)-NHC és Ir(I)-NHC-foszfín komplexekkel

Korábbi vizsgálatok azt mutatták, hogy az 1-feniletanol [IrCl(cod)(bmim)] által katalizált, 2-propanol-toluol oldószerelegyen végzett racemizációja során a melléktermékként keletkező acetofenon mennyisége csökken trifenilfoszfín hatására.²¹



30. ábra: Acetofenon katalitikus transzfer hidrogénezése 2-propanolról

Ezek a vizsgálatok rámutattak arra, hogy az általam előállított komplexek alkalmasak az ipari szempontból is fontos folyamatok, a ketonok transzfer hidrogénezésének katalizálására, ezért összehasonlítottam a különböző komplexek katalitikus aktivitását az acetofenon 2-propanolról történő transzfer hidrogénezési reakciójában (30. ábra) homogén fázisban. A kapott eredményeket a 3. táblázat tartalmazza.

A reakció első néhány percében Ir(I)-NHC komplexek alkalmazásakor a reakcióelegyek színe sárgáról világos narancssárgára, Ir(I)-NHC-foszfín

komplexek esetén vörösről világosbarnára változott, ami feltehetően katalitikusan aktív hidrid részecskék kialakulására utal az adott körülmények között. A táblázat adataiból látható, hogy a komplexek foszfin jelen- és távollétében egyaránt kiemelkedő aktivitással katalizálják a ketonok redukcióját.

3. táblázat: Acetofenon transzfer hidrogénezése különböző komplexekkel

Sor	Katalizátor	Konverzió (%)	TOF (h ⁻¹)
1.	[IrCl(cod)(mmim)], 1	28	280
2.	[IrCl(cod)(emim)], 2	43	430
3.	[IrCl(cod)(bmim)], 3	49	490
4.	[IrCl(cod)(hexmim)], 4	54	540
5.	[IrCl(cod)(omim)], 5	46	460
6.	[IrCl(cod)(Bnmim)], 6	67	670
7.	[IrCl(cod)(2,4,6-triMeBnmim)], 7	49	490
8.	[Ir(cod)(mmim)(mtppps)], 1b	35	350
9.	[IrCl(cod)(emim)(PPh ₃)], 2a	54	540
10.	[Ir(cod)(emim)(mtppps)], 2b	49	490
11.	Na ₂ [Ir(cod)(emim)(mtppts)], 2c	36	360
12.	Ir(cod)(bmim)(mtppps)], 3b	47	470
13.	Ir(cod)(hexmim)(mtppps)], 4b	45	450
14.	Ir(cod)(omim)(mtppps)], 5b	51	510
15.	Ir(cod)(Bnmim)(mtppps)], 6b	51	510

n (kat.) = 0,01 mmol, n (acetofenon) = 5,0 mmol, n (t-BuOK) = 0,05 mmol, $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$,
 $t = 30\text{ min}$, V (2-PrOH) = 1,0 ml; $[S]/[C]/[B] = 500/1/5$.

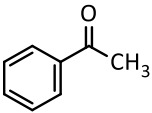
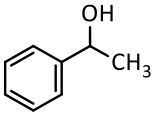
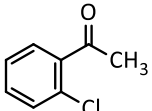
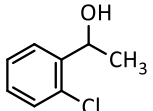
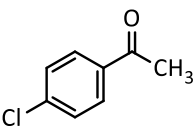
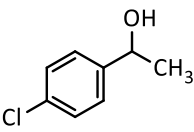
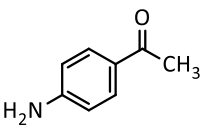
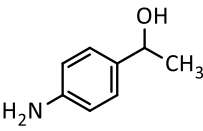
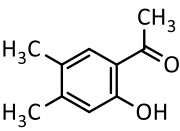
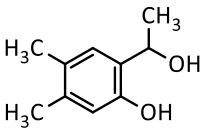
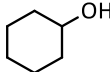
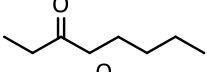
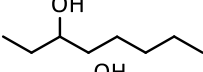
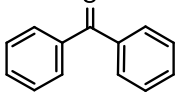
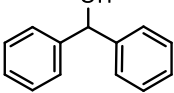
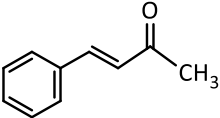
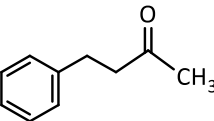
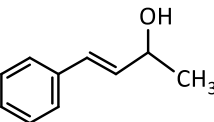
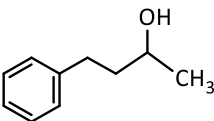
A kapott óránkénti katalitikus ciklusszámok 280-670 h⁻¹ közötti tartományba estek. A legnagyobb aktivitást a [IrCl(cod)(Bnmim)], **6** mutatta, amikor is az acetofenon hidrogén átviteli reakciójában (3. táblázat, 6. sor), a TOF 670 h⁻¹-nek adódott. Peris és munkatársai az [IrBr(cod)(Bnmim)] katalitikus tulajdonságait hasonló körülmények között, de csak 200-szoros szubsztrátum felesleg mellett már vizsgálták, amikor 1 óra alatt a TOF 158 h⁻¹ volt.¹²⁸ Ez az

eredmény elmarad az általam meghatározott értéktől, ami azt mutatja, hogy a halogenid ligandum hatással van a katalizátor aktivitására bár ennek a jelenségnek a felderítésére nem végeztem további kísérleteket. Kühn és munkatársai szintén $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{NHC})]$ katalizátorokat használtak az acetofenon transzfer hidrogénezési reakciójában, azonban a kapott eredményeik rosszabbnak misősültek, mint az általam elért eredmények (a legnagyobb TOF = 49 h^{-1} volt). A vízdíszítő foszfint (*mtppps*-Na, *mtppts*-Na₃) is tartalmazó **2c**, **3b**, **4b**, **6b** komplexek kisebb aktivitásúak az acetofenon transzfer hidrogénezésében, mint a **2**, **3**, **4** és **6** komplexek. Ezzel ellentétben a PPh₃ koordinációja a **2** Ir-karbén komplexhez képest jelentősen megnövelte a katalitikus aktivitást (**2** vs. **2a**). Figyelembe kell venni azt is, hogy az *mtppps*-Na vagy az *mtppts*-Na₃ koordinációja kloridmentes komplexet eredményez (8. sor, 10.-15. sor). A foszfin ligandumok szulfonáto csoportjai kompenzálják az Ir(I) pozitív töltését, lazán koordinálódnak, a klorid hiánya a koordinációs szférában megkönnyítheti a szubsztrátok számára könnyen kitölthető koordinációs hely kialakítását. Összességében ezekből az adatokból nem lehet messzemenő következtetéseket levonni az Ir(I)-NHC-foszfin katalizátorsorozat ligandumainak a hatásairól, azonban úgy tűnik, hogy mind a halogenid jelen- ill. távolléte, mind a karbén, és a foszfin ligandumok bázikussága, valamint szterikus tulajdonságaik jelentősen befolyásolják az aktivitást.

A **2**, **2a**, **2b**, **3**, **6**, **6a** katalizátorok részletesebb összehasonlítása különböző ketonok transzfer hidrogénezésében ugyanazt az aktivitási mintát mutatta (*Függelék, F16. táblázat*). Az aromás ketonok és a ciklohexanon esetében a **2**, **3**, **2a** és **2b** katalizátor hasonlóan nagy aktivitást mutatott, 90% körüli vagy feletti konverziókkal. A 3-oktanon reakciója kisebb sebességgel ment végbe, és ebben az esetben a **2**-es és a **3**-as katalizátor aktivitása hozzávetőlegesen a fele volt a **2a** és **2b** katalizátor aktivitásának.

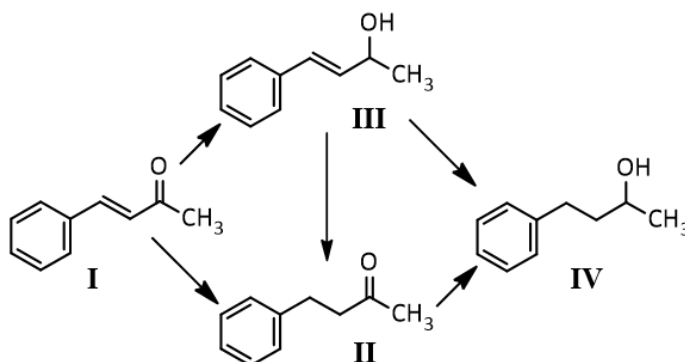
Tanulmányoztam az $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{emim})(\text{mtppps})]$, **2b** katalizátor reakcióképességét különféle ketonok hidrogén átviteli reakcióiban. Az 4. táblázat adataiból látható, hogy a szubsztituált acetofenon származékok közül a 2- és 4-klór-acetofenon, valamint a 4-amino-acetofenon (2., 3. és 4. sor) transzfer hidrogénezése nagyobb mértékben játszódott le, mint az acetofenon redukciója, ezzel szemben a 2-hidroxi-acetofenon származék reakciója nem ment végbe (5. sor), valószínűleg a keton oxigén és az –OH csoport között kialakuló erős hidrogénkötés miatt. A benzofenon átalakulása majdnem 100%-os konverziót eredményezett (94%, 9. sor), akárcsak a ciklohexanon redukciója (6. sor). Az alifás ketonok hidrogén átviteli reakciójakor azt találtam, hogy az átalakulás mértéke a C2-n lévő alkil-szubsztituens lánc hosszától függött, ezáltal a 3-oktanon kevésbé volt reakcióképes, mint a 2-butanon.

4. táblázat: Különböző ketonok transzfer hidrogénezése a **2b** komplexszel

Sor	Szubsztrátum	Termék(ek)	Konverzió (%)
1.			91
2.			100
3.			94
4.			100
5.			0
6.			100
7.			92
8.			78
9.			94
10.			38
			4
			50

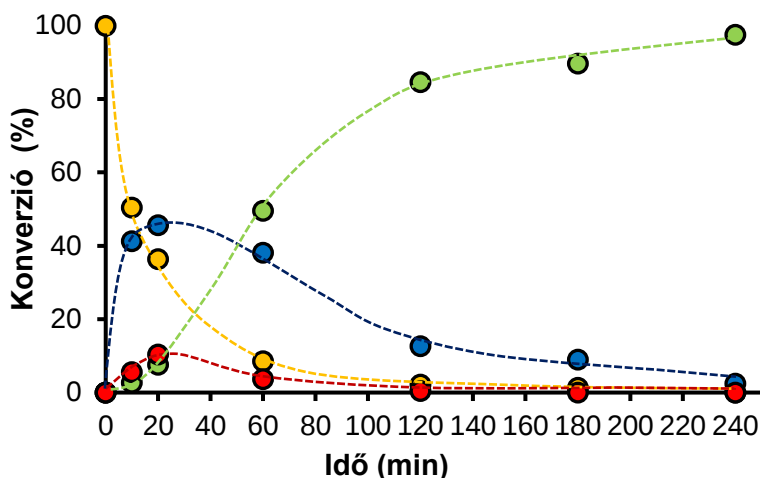
n ([Ir(cod)(emim)(mtppps)], **2b**) = 0,01 mmol, n (keton) = 1,0 mmol, n (t-BuOK) = 0,05 mmol, $T = 80$ °C, $t = 1$ h, V (2-PrOH) = 1,0 ml; [S]/[C]/[B] = 100/1/5.

Vizsgáltam a C=C és C=O kettős kötést egyaránt tartalmazó benzilidénaceton transzfer hidrogénezését (31. ábra). A C=C kötés redukciójával a telített ketonhoz (4-fenil-2-butanon), míg a C=O kötés hidrogénezésével a telítetlen alkoholhoz (4-fenil-but-3-én-2-ol) jutunk. Mindkét kötés hidrogénezésével megkapjuk a telített alkoholt (4-fenil-2-butanol).



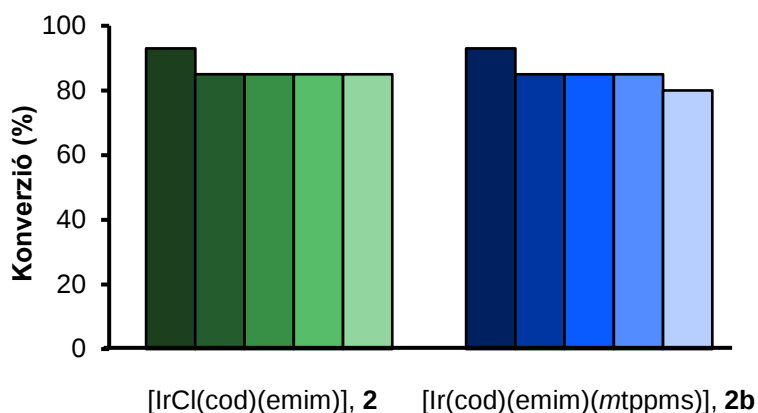
31. ábra: Benzilidénaceton hidrogénezésének reakcióegyenlete

Azt találtam, hogy a benzilidénaceton (I) transzfer hidrogénezése során **2b** katalizátorral mindhárom lehetséges termék (II, III és IV) képződött (4. táblázat, 32. ábra). A reakció elsődleges terméke a 4-fenil-2-butanon (II) volt. Koncentrációja a reakcióelegyben 20 perc elteltével maximumot (46%) mutatott, amely körülbelül négyszerese a 4-fenil-but-3-én-2-ol (III) telítetlen alkoholénak (10%). Mindazonáltal 4-fenil-2-butanon (II) és 4-fenil-but-3-én-2-ol (III) vegyületek gyorsan tovább hidrogéneződtek az adott reakciókörülmények között 4-fenil-2-butanollá (IV). Megállapítottam, hogy az [Ir(cod)(emim)(mtpms)], **2b** a benzilidénaceton transzfer hidrogénezésében aktívnak bizonyult, de nem szelektív katalizátor homogén fázisban. Továbbá a hőmérséklet változtatása (50 °C, 60 °C) a reakció szelektivitását nem befolyásolta.



32. ábra: Benzilidénaceton (●) transzfer hidrogénezésének időfüggése
 n ([Ir(cod)(emim)(mtpms)], **2b**) = 0,01 mmol, n (szubsztrátum) = 1,0 mmol, n (*t*-BuOK) = 0,05 mmol, $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, V (2-PrOH) = 1,0 ml. Termékek: 4-fenil-but-3-én-2-ol (●), 4-fenil-2-butanon (●), 4-fenil-2-butanol (●).

Gyakorlati felhasználás szempontjából a homogén katalizátorral szemben támasztott legfontosabb követelmény, ha nincs lehetőség a többfázisú katalízis végrehajtására és a komplex reakcióelegytől történő elválasztására, a katalizátor több cikluson történő felhasználása anélkül, hogy veszítene aktivitásából. Mivel a [Ir(cod)(emim)(mtpms)], **2b** komplex hatékonyan katalizálta C=O kötést tartalmazó vegyületek transzfer hidrogénezését, tanulmányoztam a **2** és **2b** katalizátorok stabilitását az acetofenon transzfer hidrogénezési reakciójában. A kísérletek során úgy jártam el, hogy az acetofenont ismételten hozzáadtam a reakcióelegyhez 1 órás reakcióidőt követően, további bázis hozzáadagolása nélkül. Kis mértékben a térfogat ciklusról ciklusra növekedett és az előző ciklusból megmaradt acetofenon hatását nem vettem figyelembe. A 33. ábra meggyőzően mutatja, hogy a vizsgált komplexek megőrizték nagy aktivitásukat, még az 5. ciklusban is 85%-os, illetve 80%-os konverziót tapasztaltam az [IrCl(cod)(emim)], **2** és [Ir(cod)(emim)(mtpms)], **2b** katalizátorokkal.



Ciklusok: 1 (■), 2 (■), 3. (■), 4 (■), 5 (■).

Ciklusok: 1 (■), 2 (■), 3. (■), 4 (■), 5 (■).

33. ábra: 2 és 2b katalizátor aktivitásának vizsgálata acetofenon ismételt hozzáadásával

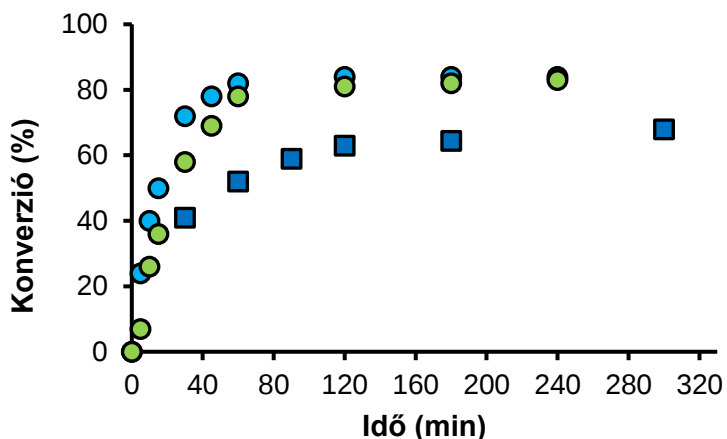
n (kat. 2, 2b) = 0,01 mmol, n (acetofenon) = 0,5 mmol/ciklus, n (*t*-BuOK) = 0,05 mmol, T = 80 °C, t = 1 h, V (2-PrOH) = 1,0 ml.

Ez a transzfer hidrogénezés figyelemre méltó jellemzője a H_2 gázzal végzett hidrogénezéshez képest. Buriak és munkatársai az alkének és a H_2 reakcióját $[IrCl(cod)(IMes)]$, $[Ir(cod)(IMe)(PCy_3)]PF_6$, $[Ir(cod)(IMe)(PPh_3)]PF_6$ katalizátorok jelenlétében vizsgálva azt tapasztalták, hogy az olefin telítődését követően a komplexek inaktív, polinukleáris Ir(I)-hidridekké alakultak át.^{45,46} A katalizátorok stabilitása azonban növelhető a ligandumok megfelelő megválasztásával, mint például egy bázikus, terjedelmes tercier foszfin, egy telített NHC és egy sztérikusan nagy térkitöltésű anion kombinációjával, ilyen például az $[Ir(cod)(SIMes)\{P(^nBu)_3\}]BARF$ komplex is (BARF = tetrakis[3,5-bisz(trifluormetil)fenil]borát). A hasonló típusú komplexek hidrogén atmoszférában hosszú távú stabilitást mutattak.⁴⁶

4.3.1. Az acetofenon 2-propanolról történő transzfer hidrogénezésének kinetikai tanulmányozása

Mivel a hidrogénátviteli reakciók bázikus közegben mennek végbe, megvizsgáltam a különböző bázisok reakcióra gyakorolt hatását. Megállapítottam, hogy a $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{emim})(\text{mtpms})]$, **2b** katalizátorral kivitelezett reakciók esetében (adott reakciókörülmények között) a *t*-BuOK, KOH, NaOH, Cs_2CO_3 , CsHCO_3 , HCOOCs és HCOONa bázisok közül a leghatékonyabbnak a *t*-BuOK, KOH és NaOH bizonyult; a további vizsgálatokhoz *t*-BuOK-t használtam. Továbbá, az optimális reakciókörülmény felderítéséhez végzett vizsgálatok során az kaptam, hogy az acetofenon átalakulása $[t\text{-BuOK}]/[\text{Ir}]$ ($[\text{B}]/[\text{C}]$) koncentrációarány függvényében $[\text{B}]/[\text{C}] = 5$ felett telítési görbét mutat, ennek megfelelően a katalizátorra nézve 5-szörös bázisfelesleget használtam a reakciókhoz (*Függelék, F16. ábra*).

Az $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{emim})]$, **2** és $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{emim})(\text{mtpms})]$, **2b** katalizátorral végbemenő reakció időbeli változását mutató 34. ábrán látható, hogy ugyan kezdetben az $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{emim})]$, **2** által katalizált reakció gyorsabb volt, de a reakció mindkét katalizátorral 2 óra alatt 82%-os konverzióál telítési értéket ért el. A nem teljes konverzió a hidrogéntranszfer reverzibilis természetével magyarázható (30. ábra). A reakciókat zárt Schlenk-edényben hajtottam végre, így a 2-propanol dehidrogénezésének terméke, az aceton nem távozott el, és a fordított reakcióban hidrogénakceptorként működhetett. Ez a hatás még kifejezettebb volt a nagyobb $[\text{S}]/[\text{C}]$ arányoknál, az egyensúlyi konverzió 5 mmol acetofenonnal, ($[\text{S}]/[\text{C}] = 500$) már csak 68 % volt (34. ábra).

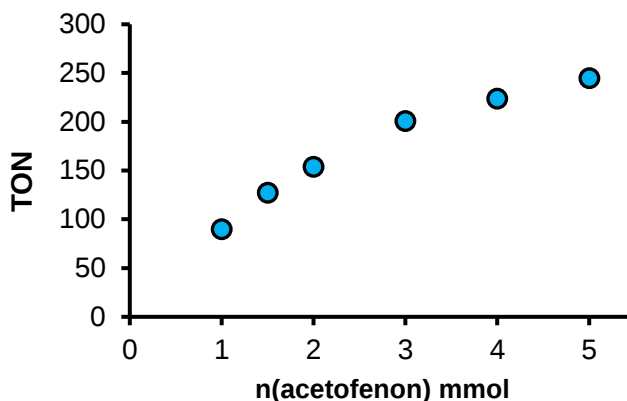


34. ábra: Acetofenon transzfer hidrogénezésének időfüggése

[IrCl(cod)(emim)], **2** (●), [Ir(cod)(emim)(mtppps)], **2b** (● és ■)

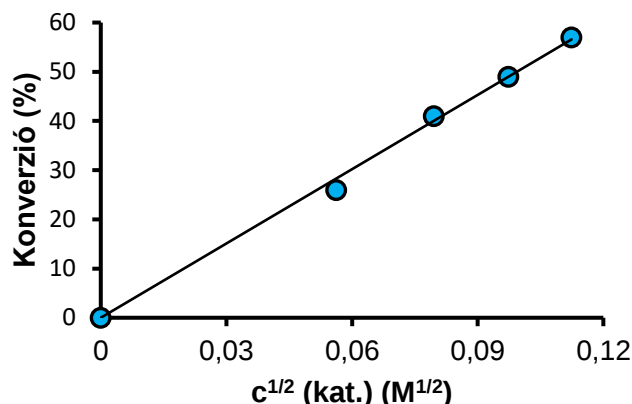
n (kat., **2**, **2b**) = 0,01 mmol, V (2-PrOH) = 1,0 ml, T = 80 °C; a (● és ●): n (acetofenon) = 2,5 mmol, n (*t*-BuOK) = 0,5 mmol, [S]/[C]/[B] = 250/1/50; b (■): n (acetofenon) = 5 mmol, n (*t*-BuOK) = 0,1 mmol, [S]/[C]/[B] = 500/1/10.

Az acetofenon transzfer hidrogénezési reakciójában a szubsztrátum mennyiségének a növelésével párhuzamosan csökkent az átalakulás mértéke (*Függelék, F17. ábra*). A szubsztrátum koncentráció hatásának vizsgálata során kapott konverzió értékekből kiszámítottam a katalitikus ciklusszámokat (TON). Ezeket az acetofenon mennyiségének a függvényében ábrázolva (35. *ábra*) egy telítési görbét kaptam.



35. ábra: Az acetofenon növekvő mennyiségének hatása az átalakulásra
 n (kat. **2b**) = 0,01 mmol, n (*t*-BuOK) = 0,05 mmol, $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 30\text{ min}$, V (2-PrOH) = 1,0 ml.

A hidrogén átviteli reakció sebessége telítési görbe szerint nőtt a katalizátor mennyiségének a függvényében (*Függelék, F18. ábra*). Ez a megállapítás összhangban van Buriak és munkatársai megfigyeléseivel, akik azt feltételezték, hogy a katalizátorok nyugalmi állapotukban inaktív dimert alkotnak.⁴⁶ Ugyanezen feltevés mellett esetben is a reakciósebesség (az ismert korlátok mellett, a szubsztrátum adott idő alatti átalakulásaként kifejezve) lineáris függvénye a katalizátor koncentráció négyzetgyökének, ezt a fajta viselkedést kísérleti úton is bizonyítottam (*36. ábra*).



36. ábra: Acetofenon átalakulása a katalizátor koncentráció négyzetgyökének a függvényében

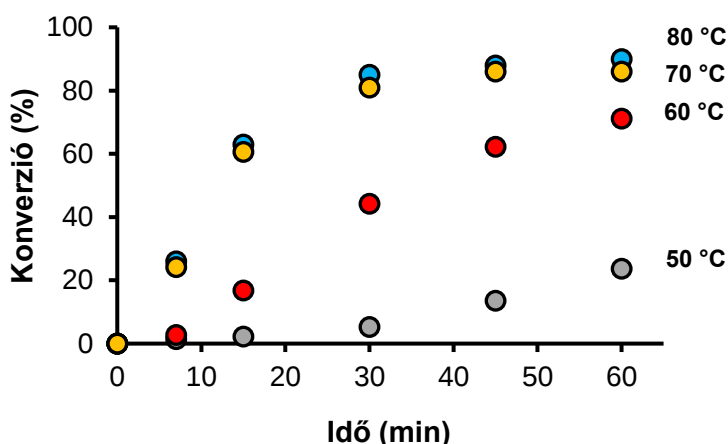
n (acetofenon) = 5 mmol, n (*t*-BuOK) = 0,1 mmol, T = 80 °C, t = 30 min, V (2-PrOH) = 1,0 ml, n ([Ir(cod)(emim)(mtpms)], **2b**); $[S]/[C]$ = 250-1000, $[B]/[C]$ = 5-20.

Nagyobb konverziók esetén nő az esélye annak, hogy az aceton (a visszafelé irányuló reakcióban) nem a 2-propanol, hanem a termék, az 1-feniletanol H-atomjait építi be. Ez a reakciósebesség telítési típusú változását (30. ábra) okozhatja mind a katalizátor, mind a szubsztrátum mennyiségének függvényében.

Ezt a feltevést támasztja alá az a megfigyelés, hogy az acetofenon egyensúlyi konverziója csak 68% ($[S]/[C]$ = 500 mellett; 34. ábra); sokkal kisebb, mint az alacsonyabb szubsztrátum koncentrációknál meghatározott konverzió (pl. 91% 1 mmol acetofenonnál, $[S]/[C]$ = 100; 4. táblázat). Mind a katalizátor dimerizációja nyugalmi állapotban, mind a reakció egyensúlyi jellege (30. ábra) az acetofenon konverziójának telítési típusú függéséhez vezet.

Vizsgáltam az acetofenon 1-feniletanollá való átalakulásának hőmérsékletfüggését, amit a 37. ábra szemléltet. 50 °C-on indukciós periódus figyelhető meg, amely még 60 °C-on is kimutatható volt. Ezzel szemben 70 °C

és 80 °C hőmérsékleten a reakciók indukciós periódusok nélkül indultak, és az átalakulás lineárisan változott a reakcióidővel 62%-ig (37. ábra). Az indukciós periódusok egy katalitikus reakcióban jelezhetik a valódi katalitikusan aktív részecskék vagy közvetlen előkatalizátoraik viszonylag lassú képződését. A katalitikusan aktív részecskék összetételét és szerkezetét bázikus 2-propanolos katalizátor (**2b**) oldatokban nem lehetett meghatározni; az ^1H NMR spektrumok hidrid régiója mindig nagyszámú jelet tartalmazott függetlenül, hogy ezen oldatokban rövid vagy hosszú reakcióidő alatt, szoba- vagy emelt hőmérsékleten játszódott le a reakció.



37. ábra: Acetofenon transzfer hidrogénezésének időfüggése

$n([\text{Ir}(\text{cod})(\text{emim})(\text{mtppps}), \mathbf{2b}) = 0,01 \text{ mmol}$, $n(\text{acetofenon}) = 1,0 \text{ mmol}$, $n(t\text{-BuOK}) = 0,05 \text{ mmol}$, $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, $60 \text{ }^\circ\text{C}$, $70 \text{ }^\circ\text{C}$, $80 \text{ }^\circ\text{C}$, $V(2\text{-PrOH}) = 1,0 \text{ mL}$; $[\text{S}]/[\text{C}]/[\text{B}] = 100/1/5$.

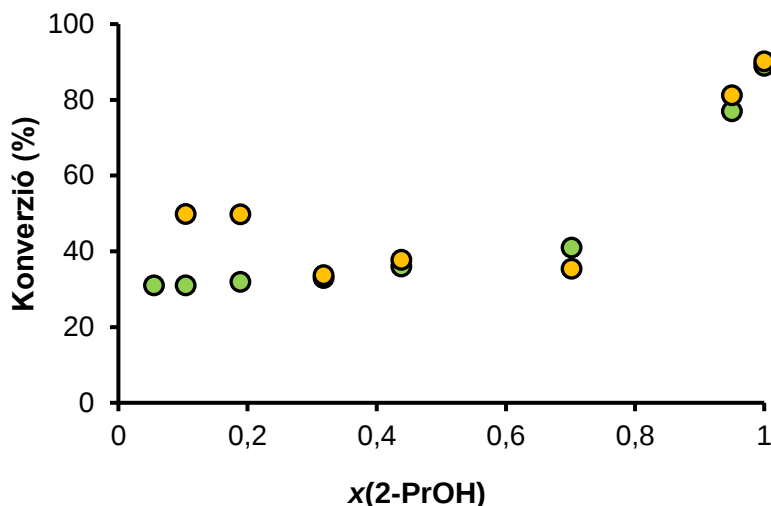
4.3.2. A víz hatása az acetofenon 2-propanolról történő transzfer hidrogenezésére

A víz a zöld oldószerek közé tartozik, a környezetszennyezés elkerülése végett lehetőség szerint előszeretettel helyettesítik vele a szerves oldószereket. Azonban az irodalomban számos példa található arra, hogy a víz – nagy polaritása és erős hidrogénkötések kialakítására való képessége miatt –

jelentősen befolyásolhatja a reakciók sebességét és szelektivitását, sőt új mechanizmusú utakat is nyithat. Az ilyen oldószerhatásokat a közelmúltban több kutatócsoport vizsgálta.¹²⁹ Például Williams és munkatársai azt találták, hogy a 2-propanol-víz keverékben 34% (v/v) vagy 51% (v/v) vízkoncentrációnál ($x(2\text{-propanol}) = 0,31$ és $0,18$; x = móltört) az acetofenon 2-PrOH-ról történő transzfer hidrogénezésének sebessége és enantioszelektivitása jelentősen megnőtt.¹³⁰ Ezzel szemben Landaeta és társai megállapították, hogy az acetofenon konverziója 91%-ról 19%-ra csökkent, ha a vízmentes 2-propanolt oldószerként 5% (v/v) vizet tartalmazó 2-propanol-víz keverékkel helyettesítették ($x(2\text{-propanol}) = 0,82$).⁴⁹ Kutatócsoportunkban korábban Szatmári Imre és munkatársai felismerték, hogy az aldehidek vizes nátrium-formiát oldatról történő transzfer hidrogénezése nagymértékben felgyorsult 2-propanol hozzáadásával.^{131,132} Tanulmányoztam az acetofenon és a benzilidénaceton transzfer hidrogénezését 2-propanol-víz keverékben, széles koncentráció tartományban (18-100 v/v% 2-PrOH) számos Ir(I)-NHC, illetve Ir(I)-NHC-foszfin komplexszel. Az oldószer összetételét a 2-propanol móltörtjével (x) fejeztem ki, mivel ez az egység mutatja a víz és a 2-propanol molekuláris viszonyát az elegyben. A 2-propanol az egyik reaktáns a hidrogénátviteli reakcióban, következésképpen az oldószer elegy koncentráció változása befolyásolta a reakciósebességet. A 2-propanol-víz elegyekben végzett transzfer hidrogénezések sebességében érdekes megfigyelést tettem, amely eltért a szokásos oldószer koncentrációváltozás során bekövetkező hatásoktól.

A 38. ábra a 2-propanol koncentráció növekedésének (móltörtben kifejezve) hatását mutatja a vizes reakcióelegyekben az acetofenon átalakulására $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{emim})]$, 2 katalizátorral. Az $x = 0,05\text{-}0,7$ (18-91 v/v%) tartományban csak kismértékű konverziónövekedés volt megfigyelhető, azonban a 2-propanolban gazdagabb keverékekben a reakció nagymértékben

felgyorsult, és az átalakulás tiszta 2-PrOH-ban elérte a 89%-ot. Ez azonban meglepő megfigyelés volt, mivel a nagy sebességnövekedés kezdetén a 2-propanol már nagy feleslegben volt jelen az acetofenonhoz képest.



38. ábra: Az oldószer összetételének hatása az acetofenon transzfer hidrogénezésére **2** és **2a** katalizátorok esetén

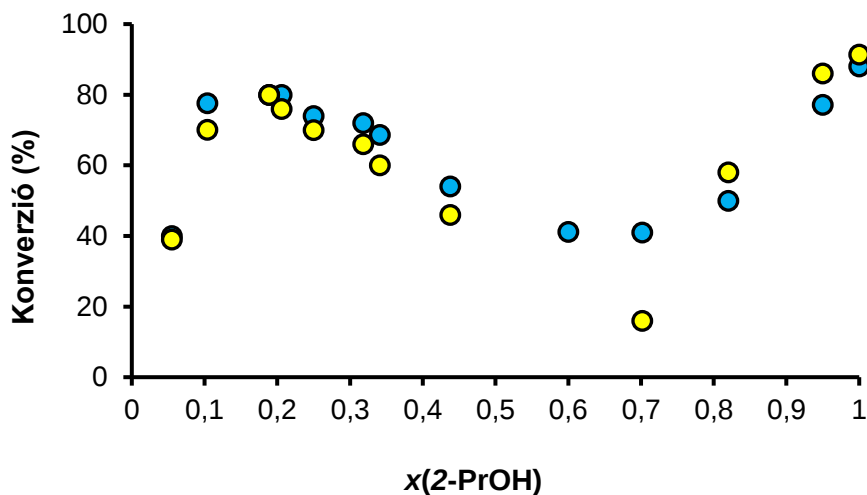
[IrCl(cod)(emim)], **2** (●), [IrCl(cod)(emim)(PPh₃)], **2a** (●)

n (kat., **2**, **2a**) = 0,01 mmol, n (acetofenon) = 1 mmol, n (*t*-BuOK) = 0,05 mmol, T = 80 °C, t = 1 h, V (összes) = 1 ml. $[S]/[C]/[B]$ = 100/1/5.

Az acetofenon transzfer hidrogénezési reakciójának vegyes ligandumú [IrCl(cod)(emim)(PPh₃)], **2a** katalizátorral történő vizsgálata során azt tapasztaltam (38. ábra), hogy az $x = 0,1$ - $0,7$ közötti 2-propanol koncentráció tartományban az átalakulásban csak kis mértékű csökkenés következett be, azonban itt is megfigyelhető volt az $x = 0,7$ feletti nagy sebességnövekedés.

A vízzeloldható szulfonált foszfin tartalmú komplexek, az [Ir(cod)(emim)(mtppts)], **2b** és az Na₂[Ir(cod)(emim)(mtppts)], **2c** váratlan viselkedést mutattak, mivel az acetofenon transzfer hidrogénezése során $x(2\text{-PrOH}) \approx 0,2$ körül egy maximumot, míg $x(2\text{-PrOH}) \approx 0,7$ körül egy határozott

minimumot figyeltem meg mindkét komplex esetén, bár az $\text{Na}_2[\text{Ir}(\text{cod})(\text{emim})(\text{mtppts})]$, **2c** katalizátor esetén a kapott minimum élesebb volt (39. ábra).

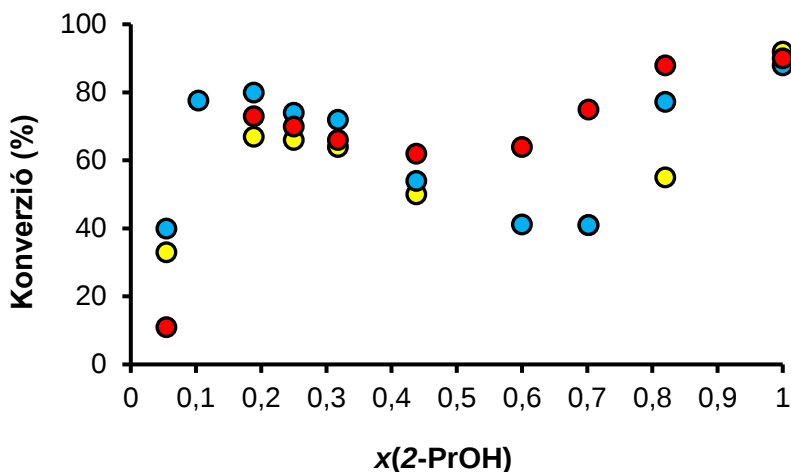


39. ábra: Az oldószer összetételének hatása az acetofenon transzfer hidrogénezésére **2b** és **2c** katalizátorok esetén

$[\text{Ir}(\text{cod})(\text{emim})(\text{mtpms})]$, **2b** (●), $\text{Na}_2[\text{Ir}(\text{cod})(\text{emim})(\text{mtppts})]$, **2c** (●)

n (kat., **2b**, **2c**) = 0,01 mmol, n (acetofenon) = 1 mmol, n (t -BuOK) = 0,05 mmol, T = 80 °C, t = 1 h, V (összes) = 1 ml. $[\text{S}]/[\text{C}]/[\text{B}]$ = 100/1/5.

Összehasonlítottuk az azonos foszfint (*mtpms*), de eltérő NHC ligandumokat tartalmazó **2b**, **3b** és **6b** katalizátorok aktivitását. A konverziók egy maximumot és egy minimumot mutattak a 2-propanol koncentráció függvényében, ez a minimum azonban kevésbé volt kifejezett $x(2\text{-propanol}) \approx 0,2\text{-}0,5$ között változott (40. ábra).



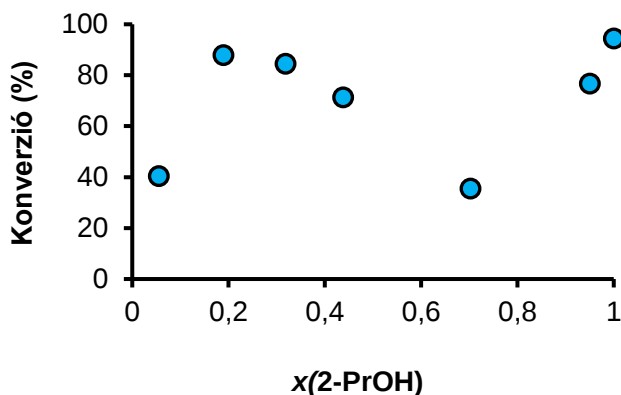
40. ábra: Az oldószer összetételének hatása az acetofenon transzfer hidrogénezésére **2b**, **3b** és **6b** katalizátorok esetén

[Ir(cod)(emim)(mtppps)], **2b** (●), [Ir(cod)(bmim)(mtppps)], **3b** (●),

[Ir(cod)(Bnmim)(mtppps)], **6b** (●)

n (kat., **2b**, **3b**, **6b**) = 0,01 mmol, n (acetofenon) = 1 mmol, n (*t*-BuOK) = 0,05 mmol, T = 80 °C, t = 1 h, V (összes) = 1 ml. [S]/[C]/[B] = 100/1/5.

Végül, az acetofenont benzofenonra cseréltem, de ez sem változtatta meg a konverzió értékek karakterét a 2-propanol koncentráció függvényében (41. ábra).



41. ábra: Az oldószer összetételének hatása benzofenon transzfer hidrogénezésére

n ([Ir(cod)(emim)(mtpmps)], **2b**) = 0,01 mmol, n (benzofenon) = 1 mmol, n (*t*-BuOK) = 0,05 mmol, T = 80 °C, t = 1 h, V (összes) = 1 ml. $[S]/[C]/[B]$ = 100/1/5.

A vizet nagyobb mennyiségben tartalmazó oldószerkeverékben { $x(2\text{-PrOH}) = 0\text{-}0,2$ } a konverzió csökkenése az acetofenon korlátozott oldhatóságának tulajdonítható, azonban az acetofenon átalakulása során kapott minimális konverzió értéket $x(2\text{-propanol}) \approx 0,7$ körül figyeltem meg, homogén rendszerben. Ezeket a minimumokat csak a szulfonált trifenilfoszfin ligandumokat tartalmazó (**2b**, **2c**, **3b**, **6b**) komplexek esetén figyeltem meg. Minden esetben a 2-propanol mennyiségének a növelésével (0,7-1 közötti $x(2\text{-PrOH})$ móltört értéknél) párhuzamosan nőtt a konverzió.

A víz-2-propanol keverékek szerkezetét különféle technikákkal alaposan tanulmányozták.^{133–138} Nagyszögű röntgenszórás (LAXS) segítségével megállapították, hogy kétkomponensű elegyben 25 °C-on, a 2-propanol koncentrációjának növekedésével először a vízmolekulák tetraédres klasztere hirtelen összeomlik $x(2\text{-propanol}) \approx 0,1$ értéknél, és hidratált 2-propanol oligomerek láncai léteznek mindaddig, amíg $x(2\text{-propanol}) = 0,7$.¹³⁵ E koncentráció felett a 2-propanol nagy része önálló asszociált oligomer formájában van jelen,¹³⁵ sőt mikroheterogenitás is előfordulhat.¹³⁶ Ezekkel az

eredményekkel összhangban a keveredési hő maximumát $x(2\text{-propanol}) = 0,7$ értéknél figyelték meg.^{135,138}

Feltételezhető, hogy a 2-propanolról történő katalitikus hidrogéntranszfer redukciók acetofenon konverziójának - jelen dolgozatban - feltárt szélsőségei az oldószerszerkezet ilyen változásaihoz kapcsolódnak. Számos tényezőt azonban figyelembe kell venni. Először, az oldószer szerkezeti vizsgálatokat 25 °C-on végeztem, ellentétben a katalitikus reakciók 80 °C-os hőmérsékletével. Másodszor, a reakcióelegyekben az acetofenon és a katalizátor is részt vett. Mind a hőmérséklet, mind az oldat összetétele nagymértékben befolyásolja az oldat szerkezetét. Az $x(2\text{-propanol}) = 0,7$ érték feletti katalitikus aktivitások nagymértékű növekedését tapasztaltam minden vizsgált katalizátor esetében, ezért ezek összefüggésbe hozhatók az oldószer szerkezetének változásával. Az $x(2\text{-propanol})$ 0,1-0,7 tartományban a konverzió csökkenése azonban csak a szulfonált trifenil-foszfin ligandumokat tartalmazó katalizátorok esetében volt kimutatható. Ez azt feltételezi, hogy az említett katalizátorok ebben az összetételi intervallumban előnyösen szolvatálódnak, valószínűleg az oldószerkeletben található, erősen poláris vízmolekulák által. Jelenleg azonban ezt a feltételezést más megfigyelések nem erősítik meg. Csak az a következtetés vonható le, hogy bár a víz-2-propanol keverékek homogén katalízisre való alkalmazásának számos érdekes és potenciálisan fontos következményét itt is bemutattuk (és az irodalomból is ismertek hasonló példák), az ilyen jelenségek pontos okai azonban még mindig tisztázatlanok.

4.4. Katalitikus reakciók tanulmányozása $[\{\text{IrCl}(\text{cod})\}_2(\mu^2\text{-diNHC})]$ és $[\{\text{Ir}(\text{cod})(\text{szulfonált foszfin})\}_2(\mu^2\text{-diNHC})]$ katalizátorokkal

Az újonnan szintetizált dikarbén-tartalmú Ir(I)-komplexek közül az $[\{\text{Ir}(\text{cod})(\text{mtppps})\}_2(\mu^2\text{-L1})]$, **8b** komplex katalitikus aktivitását többféle keton transzfer hidrogénezési reakciójában tanulmányoztam. A kapott eredményeket az 5. táblázat tartalmazza.

5. táblázat: Különböző ketonok hidrogén átviteli reakciója

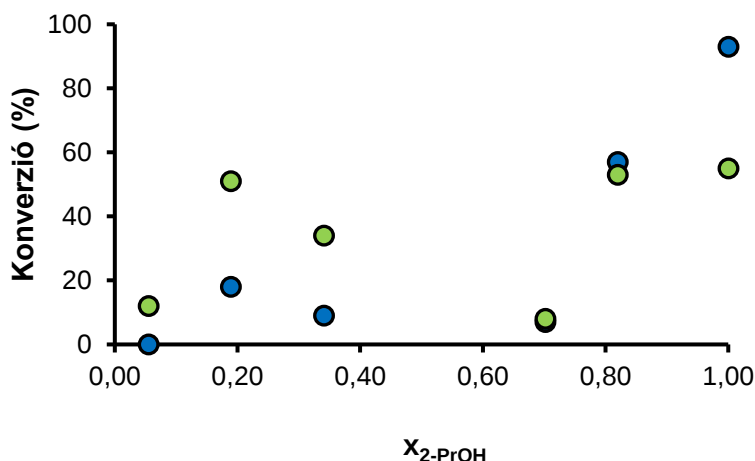
$[\{\text{Ir}(\text{cod})(\text{mtppps})\}_2(\mu^2\text{-L1})]$, **8b** katalizátorral

Sor	Szubsztrátum	Konverzió (%)	TOF (h^{-1})
1	acetofenon	73	365
2	benzofenon	32	160
3	3-oktanon	0	0
4	ciklohexanon	25	125

$n([\{\text{Ir}(\text{cod})(\text{mtppps})\}_2(\mu^2\text{-L1})]$, **8b**) = 0,005 mmol, n (szubsztrátum) = 2,5 mmol, n ($t\text{-BuOK}$) = 0,025 mmol, $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 30$ perc, $V(2\text{-PrOH}) = 1,0$ ml

Az $[\{\text{Ir}(\text{cod})(\text{mtppps})\}_2(\mu^2\text{-L1})]$, **8b** az acetofenon transzfer hidrogénezésében mutatta a legnagyobb aktivitást (5. táblázat, 1. sor), de a hatékonyság csak kb. 2/3-a mononukleáris $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{Bnmim})(\text{mtppps})]$, **6b** komplexének ($\text{TOF} = 510\text{ h}^{-1}$).¹¹⁸ Az alifás 3-oktanon egyáltalán nem reagált (3. sor), és a cikloalifás ciklohexanon, valamint a szterikusan gátolt benzofenon reakciója során kapott konverzió értékek is messze elmaradtak az acetofenonéhoz képest.¹¹⁸

A 4.3.2. fejezetben bemutattam, hogy a különböző összetételű 2-PrOH-víz oldószerkelegyek jelentősen befolyásolhatják a redukciók sebességét és szelektivitását egymagvú Ir-NHC-foszfin komplexek alkalmazásakor.^{118,129} A 42. ábra az oldószerkeleg összetételének hatását mutatja be, a kétmagvú **8b** és **8c** komplexek által katalizált acetofenon transzfer hidrogénezési reakcióiban.



42. ábra: Az oldószer összetételének hatása az acetofenon transzfer hidrogénezésére **8b** és **8c** katalizátorok esetén

$[\{\text{Ir}(\text{cod})(\text{mtppps})\}_2(\mu^2\text{-L1})]$, **8b** (●), $\text{Na}_4[\{\text{Ir}(\text{cod})(\text{mtppts})\}_2(\mu^2\text{-L1})]$, **8c** (●)
 n (kat., **8b**, **8c**) = 0,005 mmol, n (acetofenon) = 0,5 mmol, n (*t*-BuOK) = 0,025 mmol,
 $T = 80^\circ\text{C}$, $t = 1$ h, V (összes) = 1 ml

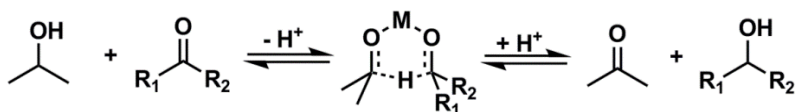
A $[\{\text{Ir}(\text{cod})(\text{mtppps})\}_2(\mu^2\text{-L1})]$, **8b** és $\text{Na}_4[\{\text{Ir}(\text{cod})(\text{mtppts})\}_2(\mu^2\text{-L1})]$, **8c** katalizátorok hasonló viselkedést mutattak, amennyiben $x_{2-PrOH} \approx 0,7$ körül az acetofenon átalakulása minimumot, míg $x_{2-PrOH} \approx 0,2$ körül lokális maximumot mutatott. A reakciósebesség (konverzió) szokatlan függését az oldószer összetételétől az egymagvú Ir(I)-NHC-szulfonált foszfin komplexeknél is megfigyeltem, és ez a katalizátorok kedvezményezett szolvatációjára utalhat víz/2-propanol keverékekben.¹¹⁸ Tiszta 2-propanolban a **8b** semleges komplex ugyanazt az aktivitást mutatta, mint az $[\{\text{Ir}(\text{cod})\}_2(\mu^2\text{-L1})]$, **8** (93%-os, illetve 96%-os kitermeléssel), míg a **8c** anionos komplex alkalmazása csak 55%-os konverziót eredményezett.

Összességében elmondható, hogy a közeli rokon mononukleáris komplexekkel való összehasonlítás azt mutatta, hogy a kétmagvú komplexek szerkezeti és katalitikus tulajdonságai hasonlóak az egyfogú NHC ligandumokkal előállított analógjaikhoz.

4.4.1. Transzfer hidrogénezés mechanizmusa

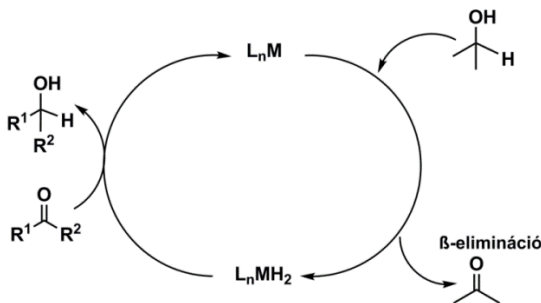
Az irodalomban két fő mechanizmus található a transzfer hidrogénezésre, a közvetlen hidrogén transzfer (direkt) vagy a fém-hidrid kialakulásával járó (indirekt) folyamat.

A közvetlen hidrogén transzfer mechanizmust követő reakcióknál a donor és az akceptor is kötődik a fémhez, és feltételezések szerint a reakció egy hattagú átmeneti állapoton keresztül játszódik le.



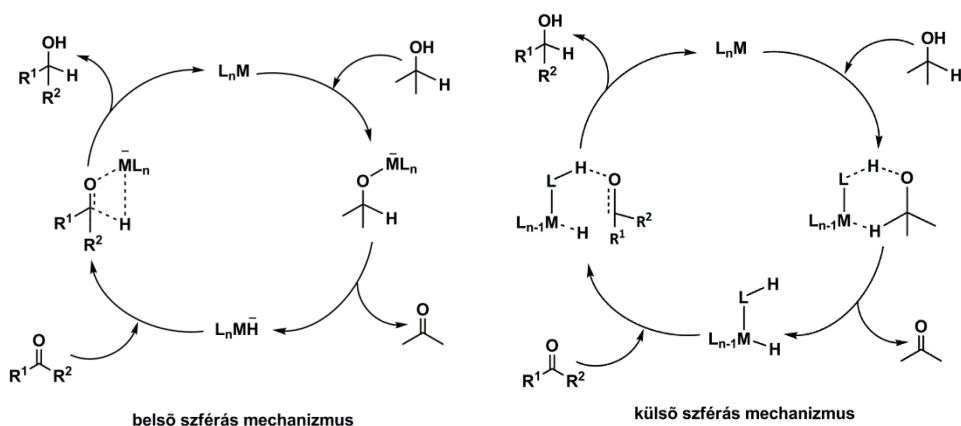
43. ábra: Direkt módon történő transzfer hidrogénezés⁶³

Ezzel szemben a hidrid kialakulásos mechanizmusnál fém-hidrid közttermék képződik, amely részt vesz a hidrogénatom szállításában. A katalizátor reakcióba lép a hidrogén-donorral, egy komplexet képez vele majd β -eliminációval kiválik a keton. A szubsztrátum ketonra az így képződő fém-hidridről lép át a hidridion, és a közttermék alkoholát protonálódásával alakul ki a termék alkohol. (Attól függően, hogy milyen ligandum koordinálódik a fémhez, mono- illetve dihidrid fém-komplexek keletkezhetnek.)



44. ábra: Transzfer hidrogénezés mechanizmusa dihidrid fémkomplexen keresztül⁶⁴

A szubsztrátum kötődhet közvetlenül a fémhez, vagyis a fém koordinációs szféráján belül kerül (inner sphere mechanism) vagy csak a funkció csoportoknak köszönhető hidrogén kötések és dipól kölcsönhatások révén áll kapcsolatban a fémmel (outer sphere mechanism). Az átmenetifém katalizátorok általában ezzel az utóbbi mechanizmussal katalizálják a transzfer hidrogénezést.

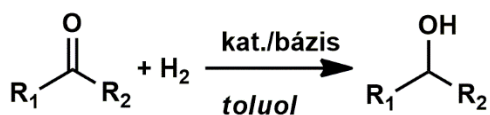


45. ábra: Transzfer hidrogénezés belső és külső szférás mechanizmusa⁶⁴

Azt feltételezzük, hogy a mi rendszerünkben a transzfer hidrogénezés a fém-hidrid kialakulásával járó külső szférás mechanizmus szerint játszódik le, azaz a keton közvetlenül nem koordinálódik az irídiumhoz. Azonban a mechanizmus pontos felderítésére a doktori munkám keretein belül nem végeztünk kísérleteket.

4.5. Ketonok katalitikus hidrogénezése Ir(I)-NHC és Ir(I)-NHC-foszfín komplexekkel

A ketonok nemcsak a 4.3. *fejezetben* tárgyalt H-átvitellel, de molekuláris H₂-nel is redukálhatók. E folyamat általános egyenlete a 46. *ábrán* látható - a transzfer hidrogénezéshez hasonlóan - a hidrogénezési reakciókhoz is elengedhetetlen a bázis használata.



46. *ábra*: Ketonok redukciója H₂ gázzal

A H-átviteli reakciókban aktívnak bizonyult Ir(I)-karbén és Ir(I)-karbén-foszfín komplexek katalitikus aktivitását tanulmányoztam ketonok hidrogénezési reakciójában is. Modell vegyületként az acetofenont választottam, és a kapott eredményeket a 7. *táblázatban* foglaltam össze.

7. táblázat: Acetofenon hidrogénezése különféle [Ir(cod)(NHC)X] (X = Cl, mtppps) katalizátorokkal

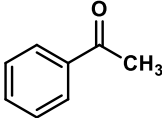
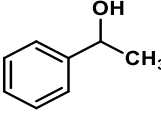
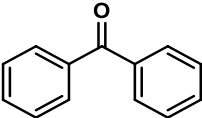
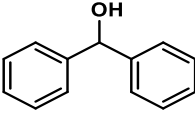
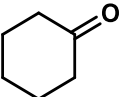
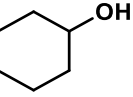
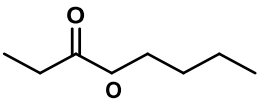
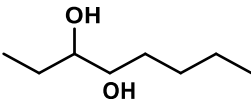
Sor	Katalizátor	Konv. (%)	TOF (h ⁻¹)
1.	[IrCl(cod)(mmim)], 1	98	490
2.	[Ir(cod)(mmim)(mtppps)], 1b	43	215
3.	[IrCl(cod)(emim)], 2	78	390
4.	[Ir(cod)(emim)(mtppps)], 2b	39	195
5.	[IrCl(cod)(bmim)], 3	50	250
6.	[Ir(cod)(bmim)(mtppps)], 3b	63	315
7.	[IrCl(cod)(hexmim)], 4	93	465
8.	[Ir(cod)(hexmim)(mtppps)], 4b	65	325
9.	[Ir(cod)(omim)(mtppps)], 5b	48	240
10.	[IrCl(cod)(Bnmim)], 6	89	445
11.	[Ir(cod)(Bnmim)(mtppps)], 6b	51	255

$n(\text{kat.}) = 0,01 \text{ mmol}$, $n(\text{acetofenon}) = 2,5 \text{ mmol}$, $n(t\text{-BuOK}) = 0,5 \text{ mmol}$, $T = 95 \text{ }^{\circ}\text{C}$,

$t = 30 \text{ perc}$, $V(\text{toluol}) = 1,0 \text{ ml}$, $p(\text{H}_2) = 10 \text{ bar}$

Az Ir(I)-NHC komplexek közül az [IrCl(cod)(mmim)], **1** mutatott kiemelkedő aktivitást, ezzel a katalizátorral az acetofenon hidrogénezésekor kapott TOF érték 490 h⁻¹-nek adódott. A halogenidet mtppps-re cserélve romlott a hatékonyság és ez a megállapítás a **3-3b** pár kivételével minden esetben igaz volt. A foszfint is tartalmazó komplexek körében az [Ir(cod)(hexmim)(mtppps)], **4b** katalizátor mutatkozott a hatékonyabbnak az acetofenon hidrogénezésében, a reakció 65 %-os konverzióval játszódott le, az ehhez tartozó TOF 325 h⁻¹ volt. Mivel az alkalmazott katalizátorok közül a legnagyobb konverziót az [IrCl(cod)(mmim)], **1** komplexszel értem el, így a továbbiakban az **1**-es komplex hatékonyságát más ketonok (8. táblázat) hidrogénezési reakcióiban szintén teszteltem.

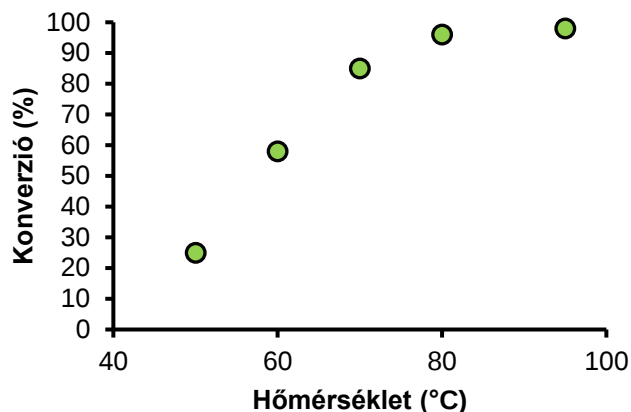
8. táblázat: Különböző ketonok hidrogénezése az [IrCl(cod)(mmim)], **1** katalizátor jelenlétében

Sor	Szubsztrátum	Termék	Konv. (%)
1.			98
2.			57
3.			98
4.			27
5.			29

$n([\text{IrCl}(\text{cod})(\text{mmim}), \mathbf{1}] = 0,01 \text{ mmol}$, $n(\text{szubsztrátum}) = 2,5 \text{ mmol}$, $n(t\text{-BuOK}) = 0,5 \text{ mmol}$,
 $T = 95 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 30 \text{ perc}$, $V(\text{toluol}) = 1,0 \text{ ml}$, $p(\text{H}_2) = 10 \text{ bar}$

Az aromás vegyületek redukálásakor a sztérikusan gátolt benzofenon hidrogénezése kisebb mértékben játszódott le (57 %-os konverzió), mint az acetofenoné. Az utóbbi konverziója megegyezik a ciklohexanonéval (98%), de a nyílt láncú vegyületek (3-oktanon, 2-butanon) csak <30% hatékonysággal alakultak át.

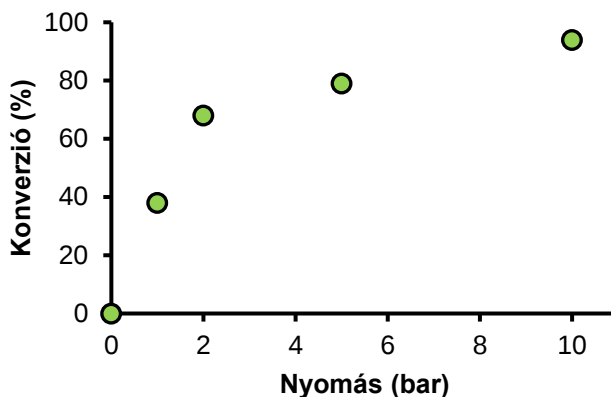
Az acetofenon hidrogénezésének hőmérsékletfüggés vizsgálatok az találtam, hogy adott körülmények között 80 °C-on már majdnem teljes az átalakulás (96%). A hőmérséklet emelése kedvezett a reakció lejátszódásának, a vártak megfelelően.



47. ábra: Az acetofenon hidrogénezésének hőmérsékletfüggése

$n([\text{IrCl}(\text{cod})(\text{mmim})], \mathbf{1}) = 0,01 \text{ mmol}$, $n(\text{acetofenon}) = 2,5 \text{ mmol}$, $n(t\text{-BuOK}) = 0,5 \text{ mmol}$, $T = 50\text{-}95 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 30 \text{ perc}$, $V(\text{toluol}) = 1,0 \text{ ml}$, $p(\text{H}_2) = 10 \text{ bar}$

Az acetofenon hidrogénezési reakciójában a nyomás változtatásakor azt tapasztaltam, hogy ugyan a nyomás növelésével párhuzamosan nőtt az átalakulás mértéke (48. ábra), így pl. 10 bar H_2 nyomáson az acetofenon hidrogénezése 94 %-os konverziót adott, a reakció már atmoszférikus nyomáson is lejátszódott 38%-os konverzióval. Ez elkerülhetővé teszi a drága, nyomásálló eszközök használatát, illetve a veszélyes nagy nyomás alkalmazását.



48. ábra: Az acetofenon hidrogénezésének konverziója a H₂ nyomás függvényében

$n([\text{IrCl}(\text{cod})(\text{mmim})], \mathbf{1}) = 0,01 \text{ mmol}$, $n(\text{acetofenon}) = 2,5 \text{ mmol}$, $n(t\text{-BuOK}) = 0,5 \text{ mmol}$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 30 \text{ perc}$, $V(\text{toluol}) = 1,0 \text{ ml}$, $p(\text{H}_2) = 1\text{-}10 \text{ bar}$

4.6. Szekunder alkoholok katalitikus dehidrogénezése Ir(I)-NHC és Ir(I)-NHC-foszfin komplexekkel

A szekunder alkoholok dehidrogénezésekor keton képződik, miközben hidrogén szabadul fel (49. ábra). A szekunder alkoholok dehidrogénezésének modellezéséhez az 1-feniletanolt választottam, katalizátorként pedig az általam előállított komplexeket használtam.



49. ábra: Szekunder alkoholok dehidrogénezésének általános egyenlete

Az 1-feniletanol dehidrogénezése során zárt rendszerben (2 h, 95 °C, 1 ml toluol, S/C/*t*-BuOK = 25/1/5) az átalakulás 37% volt, ezzel szemben nyitott rendszerben ugyanazon a körülmények között 49% acetofenon keletkezett. A szekunder alkoholok dehidrogénezése - ketonok hidrogénezése egy egyensúlyi folyamat, amely zárt rendszerben a keletkező hidrogén felhalmozódásához

vezet. Ennek elkerülése végett a reakciót nyitott rendszerben is megismételtem, hogy az egyensúlyi reakciót a ketonok képződésének irányába toljam el. Saját megfigyeléseim összhangban vannak Gülcemal és munkatársai tapasztalataival, amikor nyitott rendszerben hajtották végre az 1-feniletanol dehidrogénezését a konverzió 87% volt 20 óra alatt, míg zárt rendszerben csak 62%-os konverziót értek el.⁸⁶

Ezeknél a reakcióknál is megvizsgáltam az előállított Ir(I)-NHC és Ir(I)-NHC-foszfin katalizátorok katalitikus aktivitását; az eredményeket a 9. táblázatban foglaltam össze.

9. táblázat: 1-feniletanol dehidrogénezése különböző komplexekkel

Sor	Katalizátor	Konv. (%)	TOF (h ⁻¹)
1.	[IrCl(cod)(mmim)], 1	87	11
2.	[Ir(cod)(mmim)(mtppps)], 1b	39	5
3.	[IrCl(cod)(emim)], 2	67	8
4.	[Ir(cod)(emim)(mtppps)], 2b	49	6
5.	[IrCl(cod)(bmim)], 3	68	9
6.	[Ir(cod)(bmim)(mtppps)], 3b	54	8
7.	[IrCl(cod)(hexmim)], 4	68	9
8.	[Ir(cod)(hexmim)(mtppps)], 4b	53	7
9.	[Ir(cod)(omim)(mtppps)], 5b	61	8
10.	[IrCl(cod)(Bnmim)], 6	40	5
11.	[Ir(cod)(Bnmim)(mtppps)], 6b	37	5
12.	[IrCl(cod)(2,4,6-triMeBnmim)], 7	62	8

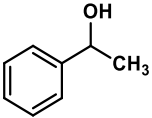
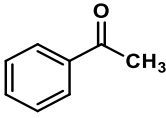
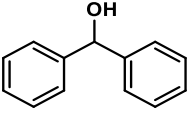
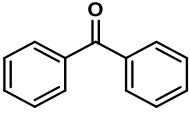
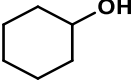
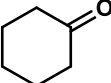
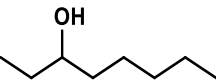
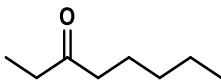
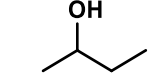
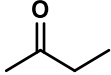
$n(\text{kat.}) = 0,01 \text{ mmol}$, $n(1\text{-feniletanol}) = 0,25 \text{ mmol}$, $n(t\text{-BuOK}) = 0,05 \text{ mmol}$,

$T = 95 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 2 \text{ h}$, $V(\text{toluol}) = 1,0 \text{ ml}$, nyitott rendszer

Legnagyobb konverziót (87%) az 1-feniletanol dehidrogénezése során az $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{mmim})]$, **1** komplexszel értem el, ahogy ez a 9. táblázat első sorában látható. A katalizátorok közül ezt követte az $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{hexmim})]$, **4** 68%, $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{bmim})]$, **3** 68% és az $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{emim})]$, **2** 67% konverzióval. Megállapítottam, hogy amennyiben ezekben a komplexekben a halogenidet mtpms-re cseréltem, a konverzió ~10%-kal csökkent, illetve az imidazolidén szubsztituensének hossza alig befolyásolta a konverziót. Gülcemal és munkatársai az 1-feniletanol dehidrogénezésekor $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{NHC})\text{Cl}_2]$ általános képletű komplexekkel 20 óra alatt 48 h^{-1} TOF-et értek el reflux hőmérsékleten, NaOAc jelenlétében, ahol a szubsztrátum katalizátor arány 1000 volt. Gülcemal és munkatársai által kapott TOF értékekkel szemben az általam kapott eredmények messze elmaradnak.

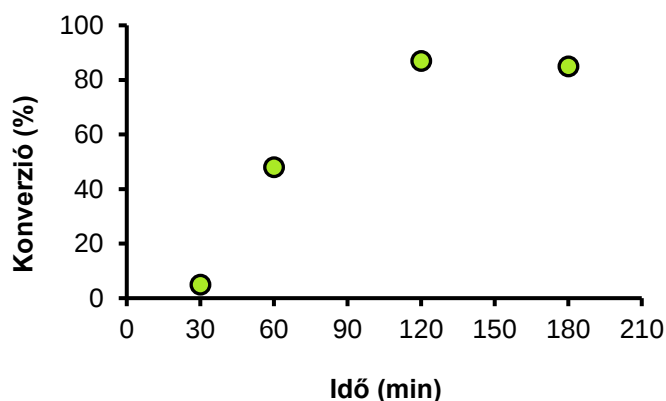
A különböző szekunder alkoholok $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{mmim})]$, **1** komplexszel történő dehidrogénezésének tanulmányozásakor azt tapasztaltam (10. táblázat), hogy a legnagyobb konverzió (87%) az 1-feniletanol dehidrogénezésekor érhető el, míg a szterikusan gátoltabb difenilmetanol kb. fele olyan mértékben alakult át (konverzió: 43%). Feleződött a hatékonyság a ciklohexanol (23%) esetén, míg a nyílt láncú szekunder alkoholok dehidrogénezése még lassabban játszódott le, ahogy azt a táblázat 4. és 5. sora is mutatja.

10. táblázat: Különböző szekunder alkoholok dehidrogénezése

Sor	Szubsztrátum	Termék	Konv. (%)
1.			87
2.			43
3.			23
4.			14
5.			2

$n([\text{IrCl}(\text{cod})(\text{mmim})], \mathbf{1}) = 0,01 \text{ mmol}$, $n(\text{szubsztrátum}) = 0,5 \text{ mmol}$, $n(t\text{-BuOK}) = 0,5 \text{ mmol}$,
 $T = 95 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 2 \text{ h}$, $V(\text{toluol}) = 1,0 \text{ ml}$, nyitott rendszer

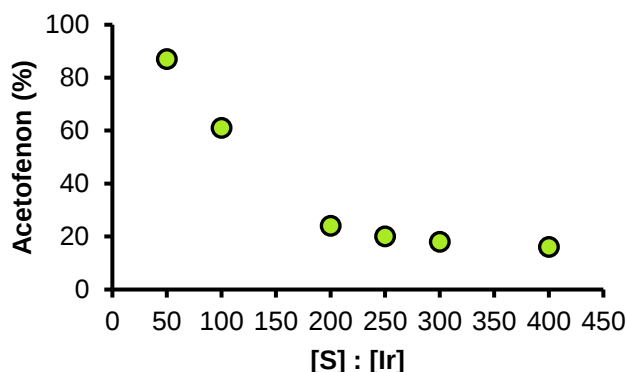
Az $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{mmim})]$, **1** komplex esetén az 1-feniletanol dehidrogénezésekor a reakcióidő növelésével, $95 \text{ }^\circ\text{C}$ -on a konverzió-reakcióidő összefüggésre telítési görbét kaptam (50. ábra).



50 ábra: 1-feniletanol dehidrogénezésének időfüggése

$n([\text{IrCl}(\text{cod})(\text{mmim})], \mathbf{1}) = 0,01 \text{ mmol}$, $n(1\text{-feniletanol}) = 0,5 \text{ mmol}$, $n(t\text{-BuOK}) = 0,5 \text{ mmol}$,
 $T = 95 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 30\text{-}180 \text{ min}$, $V(\text{toluol}) = 1,0 \text{ ml}$

Az 1-feniletanollal végzett reakciók során az irídiumra nézve 50-szeres szubsztrát felesleg alkalmazásával a konverzió értékek növekedtek, ezért megnéztem, hogy a szubsztrátum mennyiségének növelése hogyan hat a reakcióra. A 51. ábra jól szemlélteti, hogy az 1-feniletanol mennyiségének a növelésével a konverzió értékek ugyan csökkentek, ugyanakkor 400-szoros szubsztrátum felesleg esetén is 16%-os konverzióval játszódott le a reakció 2 óra alatt.



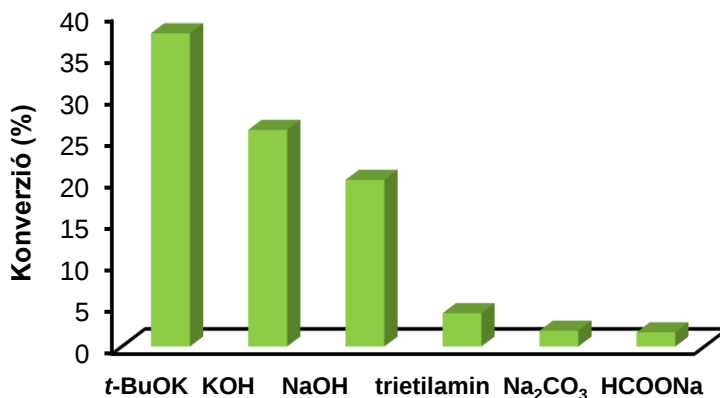
51. ábra: Az 1-feniletanol mennyiségének hatása a dehidrogénezési reakcióra

$n([\text{IrCl}(\text{cod})(\text{mmim})], \mathbf{1}) = 0,01 \text{ mmol}$, $n(1\text{-feniletanol}) = 0,5\text{-}4,0 \text{ mmol}$,
 $n(t\text{-BuOK}) = 0,5 \text{ mmol}$, $T = 95 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 2 \text{ h}$, $V(\text{toluol}) = 1,0 \text{ ml}$

Az 1-feniletanol dehidrogénezésének hőmérsékletfüggés vizsgálatakor $50 \text{ }^\circ\text{C}$ -on már 66%-os konverzióval játszódott le a reakció, ugyanakkor a hőmérséklet emelése kedvezett az átalakulásnak, $95 \text{ }^\circ\text{C}$ -on 87% acetofenon keletkezett az $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{mmim})]$, **1** komplexszel.

Tanulmányoztam a különböző bázisok hatását és megállapítottam, hogy $[\text{Ir}(\text{emim})(\text{cod})(\text{mtppms})]$, **2b** katalizor alkalmazásakor $t\text{-BuOK}$ jelenlétében érhető el a legnagyobb konverzió (38%), csakúgy, mint a ketonok transzfer hidrogénezésénél. További méréseim során $t\text{-BuOK}$ -t használtam. Az eredményeimhez hasonlóan Wang és társai különböző bázisokkal végzett

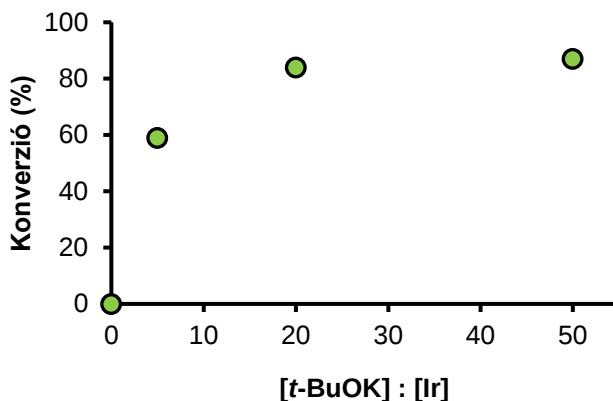
cikloheptanol dehidrogénezésekor ugyanazon reakciókörülmények alkalmazásával a *t*-BuOK-mal érték el a nagyobb konverziót (74%).⁸³



52. ábra: Különböző bázisok hatása 1-feniletanol katalitikus dehidrogénezésére

n ([Ir(cod)(emim)(mtpms)], **2b**) = 0,01 mmol, n (1-feniletanol) = 0,25 mmol,
 n (bázis) = 0,05 mmol, V (toluol) = 1 ml, T = 95 °C, t = 2 h, zárt rendszer

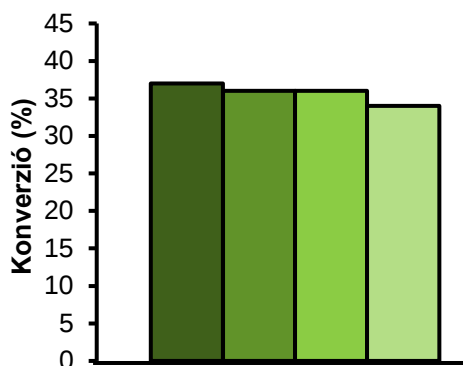
Ahogy az várható volt, a bázis mennyiségének növelésekor a konverzió telítési görbe szerint változott. Egyben azt is megállapítottam, hogy a bázis nélkül nem játszódott le a reakció, ugyanis deprotonálja az alkoholt és segít a katalitikusan aktív részecske kialakításában. A további méréseim során 50-szeres *t*-BuOK mennyiséget használtam.



53. ábra: 1-feniletanol dehidrogénezésének konverziója az alkalmazott bázis mennyiségének függvényében

$n(\text{[IrCl(cod)(mmim)]}, \mathbf{1}) = 0,01 \text{ mmol}$, $n(1\text{-feniletanol}) = 0,5 \text{ mmol}$, $n(t\text{-BuOK}) = 0,05 - 0,5 \text{ mmol}$, $T = 95 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 2 \text{ h}$, $V(\text{toluol}) = 1,0 \text{ ml}$, nyitott rendszer

Az $[\text{IrCl(cod)(mmim)}]$, **1** katalizátor aktivitásának, stabilitásának kiderítésére olyan kísérleteket végeztem, melynek során ugyanazon reakcióelegyben többször játszottam le a reakciót irídiumra nézve 50-szeres szubsztrátum hozzáadásával, 50 ekvivalens *t*-BuOK jelenlétében. A méréseket úgy végeztem, hogy a kezdeti 50 ekvivalens bázis hozzáadását követően az újabb ciklusban csak a szubsztrátumot adagoltam a reakcióelegyhez. Az 54. ábra meggyőzően mutatja, hogy a vizsgált katalizátor megtartotta az aktivitását, még az 4. ciklusban is, ahol 34 %-os konverziót figyeltem meg.



Ciklusok: 1 (■), 2 (■), 3 (■), 4 (■).

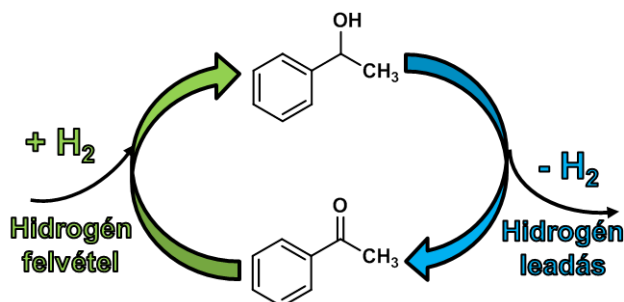
54. ábra: Az $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{mmim})]$, **1** katalizátor aktivitásának vizsgálata

$n([\text{IrCl}(\text{cod})(\text{mmim})]$, **1**) = 0.04 mmol, $n(1\text{-feniletanol})$ = 2,0 mmol, $n(t\text{-BuOK})$ = 2,0 mmol,

$T = 95\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 2\text{ h}$, $V(\text{toluol}) = 4,0\text{ ml}$, nyitott rendszer

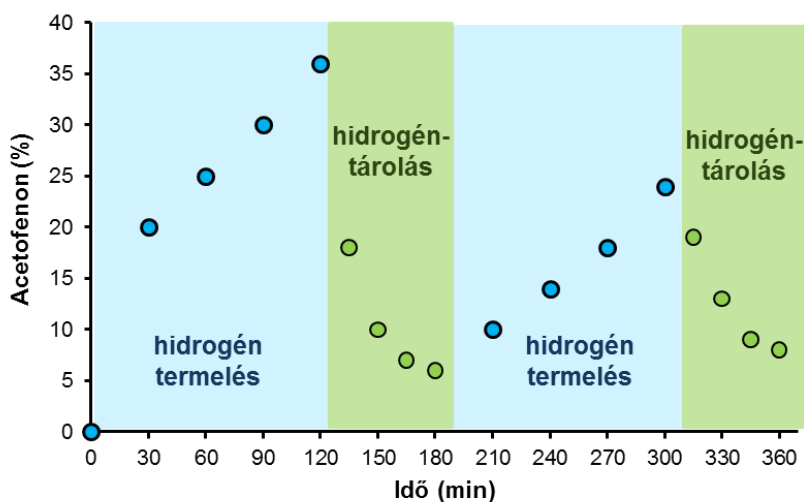
4.7. Szekunder alkohol-keton alapú hidrogéntárolás Ir-komplex katalizátorok alkalmazásával

A tervezett kutatások másik célja folyadékállapotú hidrogéntároló anyagok (jelen esetben keton – szekunder alkohol) reverzibilis reakcióján alapuló hidrogéntároló rendszerek vizsgálata volt az általam előállított komplexek alkalmazásával. A hidrogéntároló ciklus hidrogénezési – dehidrogénezési folyamatból tevődik össze. A két részfolyamatot, ha szükséges térben és időben el lehet választani, de nagy térfogatoknál célszerű ugyanabban az edényben, ugyanazzal a katalizátorral végezni a hidrogénezési és dehidrogénezési folyamatokat.



55. ábra: 1-feniletanol – acetofenon hidrogéntároló rendszer

Az értekezés előző részeiben közölt eredményeim felhasználásával megvalósítottam egy keton, szekunder alkohol alapú hidrogénezési-dehidrogénezési ciklust, melyhez nagyban hozzájárult a két részfolyamat külön-külön történő tanulmányozása. A reakció sikeres kivitelezésének kulcsa az a megfigyelés volt, hogy az acetofenon hidrogénezése már atmoszférikus nyomáson is bekövetkezett. Emiatt egy olyan berendezés összeállítása vált indokolttá, ahol egyidejűleg gondoskodtam a dehidrogénezéskor keletkező hidrogén elvezetéséről és a hidrogénezési lépéskor az atmoszférikus hidrogén biztosításáról. A katalitikus ciklust az $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{mmim})]$, **1** komplexszel hajtottam végre. Azért erre a katalizátorra esett a választás, mert mind a hidrogénezési mind a dehidrogénezési reakciókban kiemelkedő aktivitást mutatott.



56. ábra: Katalitikus dehidrogénezési - hidrogénezési ciklus
dehidrogénezés (●) hidrogénezés (●)

$n([\text{IrCl}(\text{cod})(\text{mmim})], \mathbf{1}) = 0,04 \text{ mmol}$, $n(1\text{-feniletanol}) = 2,0 \text{ mmol}$, $n(t\text{-BuOK}) = 2,0 \text{ mmol}$, $V(\text{toluol}) = 4 \text{ ml}$, $T = 95 \text{ }^\circ\text{C}$, $P(\text{H}_2) = 1 \text{ bar}$, nyitott rendszer

Az 56. ábrán az acetofenon mennyiségének időbeli változása látható. A zölddel (●) jelölt pontok a hidrogénezési, míg a késsel (●) jelölt pontok a dehidrogénezési folyamatot szemléltetik. Az 1-feniletanol dehidrogénezése során acetofenon és hidrogéngáz keletkezik, míg a hidrogénezés során az acetofenon légköri nyomáson 1-feniletanollá alakul. A reakció sebesség meghatározó lépése a hidrogén fejlődés mértéke. *Nagy nyomás alkalmazása nélkül, atmoszférikus nyomáson megvalósítottam az 1-feniletanol/acetofenon hidrogéntároló katalitikus ciklust. A két folyamat szabályozását a hidrogén irányított hozzáadásával valósítottam meg ugyanazzal a katalizátorral és egy reakcióedényben.* Az irodalomból eddig ismert eredmények a katalitikus a keton – szekunder alkohol ciklust csak lehetőségként említik. Külön-külön a ketonok hidrogénezését, illetve a szekunder alkoholok dehidrogénezését vizsgálták, azonban a két részfolyamat összekapcsolására, gyakorlatban is működő hidrogéntároló/hidrogénfejlesztő berendezés (H₂-akkumulátor) kialakítására nem végeztek kísérleteket. Ez egyértelműen igazolja kutatásaim innovatív jellegét és eredményességét.

A kutatócsoportunkban korábban már kifejlesztettek egy formiát/hidrogénkarbonát ionpáron alapuló hidrogéntároló rendszert, ahol szintén Ir(I)-NHC-foszfin vegyes ligandumú katalizátorokat alkalmaztak. Az eredmények azt mutatták, hogy mindkét irányú folyamat rendkívül gyors. Egy hidrogénezési/dehidrogénezési ciklus teljes időigénye 60 perc volt, 80 °C-on. Szemben az általam vizsgált szekunder alkohol/keton (LOHC) átalakuláson alapuló hidrogéntároló rendszerrel, ahol a teljes ciklus 3 órát igényelt, 95 °C-on. Ebben az esetben egy folyékony szerves hidrogéntároló rendszerről van szó, ahol az oldószer szintén valamilyen szerves vegyület, míg a formiát alapú katalitikus ciklusnál vizes közeget alkalmaztak, követve többek között a zöld kémia alapelveit is.

A hidrogén kémiai tárolására alkalmas rendszereket érdemes összevetni hidrogénsűrűség (energetikai felhasználhatóság) szempontjából is. A 70 (m/m)%-os K-formiát oldat volumetrikus H_2 sűrűsége $28 \text{ kg } H_2/m^3$, míg ugyanez az érték gravimetrikusan 1,85 (m/m)%. Ugyanakkor a tiszta 1-feniletanol volumetrikus H_2 sűrűsége $16,3 \text{ kg } H_2/m^3$, míg a gravimetrikus H_2 sűrűség 1,60 (m/m)%. Mindkét hidrogéntároló anyag tömegszázalékban kifejezett hidrogénsűrűsége elmarad ugyan az optimálisnak tartott 5%-tól, azonban bizonyított reverzibilis működőképességükhöz kétség sem férhet. Így mindkét katalitikus hidrogéntároló rendszer alkalmas a további fejlesztésre és gyakorlati alkalmazásokra!

5. Összefoglalás

Napjaink egyik fő problémája az energiaválság, amit a társadalom mindennapi életéhez szükséges energiaigény és az energiatermelés egyensúlyának megbomlása váltott ki. A fosszilis tüzelőanyagok mennyisége véges, a megújuló energiahordozók (pl. nap-, víz- szélenergia) termelésének és felhasználásának üteme pedig ritkán esik egybe. Az utóbbi probléma orvosolható a megtermelt energia tárolásával, amire többféle megoldást javasolnak. Ígéretes pl. a hidrogénben való energiatárolás, ezért célom volt egy adalékanyagmentes szekunder alkohol dehidrogénezésen, valamint keton hidrogénezésen alapuló katalitikus hidrogéntároló/fejlesztő ciklus kialakítása.

Ennek érdekében mindkét részfolyamatot részletesen vizsgáltam oly módon, hogy katalizátorként *N*-heterociklusos karbént (NHC) tartalmazó [IrCl(cod)(NHC)], illetve [Ir(cod)(NHC)(P)] (P = PPh₃, illetve annak vízzoldható változatai, azaz *mtp*ppms, *mtp*pts-Na₂) komplexeket alkalmaztam. A karbén egyik nitrogénjéhez minden esetben metil-csoportot, míg a másikhoz egyre növekvő hosszúságú -(CH₂)_n-CH₃ (n = 0-5) szubsztituenst kapcsoltam, hogy a növekvő térkitöltés és a katalitikus aktivitás összefüggését megállapítsam. A komplexek tisztaságát és szerkezetét minden esetben többféle módszerrel: ESI-MS, ¹H-NMR, ¹³C-NMR spektroszkópia, IR igazoltam.

Az [Ir(cod)(mmim)X], [Ir(cod)(emim)X], [Ir(cod)(Bnmim)X], (X = Cl, *mtp*ppms), [IrCl(cod)(Bnmim)(PPh₃)], [Ir(cod)(hexmim)(*mtp*ppms)], [IrCl(cod)(2,4,6-triMeBnmim)] komplexek molekulaszervezetét egykristály röntgendiffrakcióval is meghatároztam. Megállapítottam, hogy a különböző térkitöltésű komplexek szerkezete nagyon hasonló, amit az irídium-karbén-szén kötéstávolságok is alátámasztottak. Ez magyarázat lehet arra, hogy a katalitikus aktivitásukban nem találtam lényeges különbséget.

Négy új, kétmagvú komplexet is előállítottam: a $[\{\text{Ir}(\text{cod})\text{X}\}_2(\mu^2\text{-L1})]$ -t $\{\text{X} = \text{Cl}, \text{mtppps}, \text{mtppts-Na}_2; \text{L1} = 1,1'\text{-metilén-bisz(3-benzil-imidazolidén)}\}$, valamint a $[\{\text{IrCl}(\text{cod})\}_2(\mu^2\text{-L2})]$ -t $\{\text{L2} = 1,1'\text{-metilén-bisz(3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolidén)}\}$. A kétmagvú komplexek szerkezeti és katalitikus tulajdonságai hasonlóak az egyfogú NHC ligandumokkal előállított analógjaikhoz.

A kapott egymagvú és kétmagvú komplexeket a ketonok H-átvitellel és H_2 -nel végzett redukciójában is alkalmaztam katalizátorként. Megállapítottam, hogy az acetofenon 2-propanolról történő hidrogénátviteli reakciójában a kétmagvú $[\{\text{Ir}(\text{cod})(\text{mtppps})\}_2(\mu^2\text{-L1})]$ (**8b**) katalizátor hasonló aktivitást mutatott, mint az analóg mononukleáris $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{Bnmim})(\text{mtppps})]$ (**6b**) komplex.

Az acetofenon transzfer hidrogénezésének sebessége szélsőértékek szerint változott a 2-propanolhoz adott víz mennyiségétől függően, abban az esetben amikor a reakciókat vízzeloldható foszfint is tartalmazó komplexek (**2b**, **2c**, **8b**, **8c**) katalizálták. A redukció sebessége víz/2-propanol elegyekben szignifikáns növekedést mutatott a vízkoncentráció növekedésével. Ezt a jelenséget a katalitikusan aktív komplexek specifikus solvatációjával értelmeztem.

Gyakorlati szempontból fontos a komplex stabilitása és ismételt felhasználhatósága, mely megvalósulhat a katalizátor reakcióelegyből történő kinyerésével, illetve az elegy újrahasznosításával. Igazoltam az $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{emim})]$ és $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{emim})(\text{mtppps})]$ komplexek stabilitását ketonok transzfer hidrogénezésében úgy, hogy ugyanabban a reakcióelegyben a szubsztrátum többszöri hozzáadása során is lejátszódott a reakció, és a katalizátorok megőrizték aktivitásukat az 5. ciklust követően is.

Bebizonyítottam, hogy az előállított Ir(I)-kARBÉN és a vegyes ligandumú Ir(I)-kARBÉN-foszfín komplexek aktív katalizátorai a ketonok H_2 gázzal végzett redukcióinak. A nyomás változtatásakor megállapítottam, hogy a 10 bar H_2

nyomás kedvezett a reakciónak, ugyanakkor már atmoszférikus nyomáson is lejátszódott a hidrogénezési reakció.

A vizsgált Ir(I)-NHC és Ir(I)-NHC-foszfin komplexek nemcsak a ketonok hidrogénezési reakcióit katalizálják hatékonyan, hanem a képződött szekunder alkoholok dehidrogénezési reakcióit is. Igazoltam, hogy a paraméterek változtatása, úgymint a bázis minősége, mennyisége befolyásolja az átalakulás mértékét. A különböző bázisokkal (*t*-BuOK, KOH, NaOH, Na₂CO₃ stb.) végzett dehidrogénezési reakciók során a *t*-BuOK bizonyult a leghatékonyabbnak.

Miután bizonyítottam, hogy a vizsgált komplexek aktív katalizátorai a ketonok H₂ gázzal végzett hidrogénezési, valamint a képződő szekunder alkoholok dehidrogénezési reakcióinak, terveztem egy berendezést, mely alkalmas az összekapcsolt két folyamat, azaz a hidrogéntároló ciklus tanulmányozására. Megállapítottam, hogy a reakció sebességmeghatározó lépése a H₂ képződése, így a ciklust a H₂ gáz irányított hozzáadásával szabályoztam.

6. Summary

One of the main problems of today is the energy crisis, which was caused by the imbalance between energy demand and energy production. The amount of fossil fuels is limited, and the extent of production and use of renewable energy carriers (solar, hydro, wind energy) are rarely the same. This problem can be remedied by storing the generated energy, which several solutions are proposed. Promising is the energy storage in hydrogen, so my goal was to develop a catalytic hydrogen storage/release cycle, based on acceptorless secondary alcohol dehydrogenation and ketone hydrogenation.

For this purpose, I investigated both processes by using $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{NHC})]$ and $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{NHC})(\text{P})]$ complexes as catalysts which contain *N*-heterocyclic carbene ($\text{P} = \text{PPh}_3$, or water-soluble monosulfonated and trisulfonated triphenylphosphine *mtp*pms, and *mtp*pts- Na_2 , respectively). In each case, I attached a methyl group to one nitrogen of the carbene, and to the other – $(\text{CH}_2)_n\text{-CH}_3$ ($n = 0\text{-}5$) substituents of increasing length, in order to establish the relationship between increasing steric demand and catalytic activity. The complexes were fully characterized by various spectroscopic methods (^1H -NMR, ^{13}C -NMR, IR, ESI-MS).

The structure of $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{mmim})\text{X}]$, $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{emim})\text{X}]$, $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{Bnmim})\text{X}]$, ($\text{X} = \text{Cl}$, *mtp*pms), $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{Bnmim})(\text{PPh}_3)]$, $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{hexmim})(\text{mtp}pms)], $[\text{IrCl}(\text{cod})(2,4,6\text{-triMeBnmim})]$ complexes were determined by single-crystal X-ray diffraction. I found that the structures of the complexes with different space filling are very similar, which was also supported by the iridium-carbene bond distance. This could be an explanation for the fact that I found no significant difference in their catalytic activity.$

Four new dinuclear iridium(I) complexes were synthesized: $[\{\text{Ir}(\text{cod})\text{X}\}_2(\mu^2\text{-L1})]$ {where $\text{X} = \text{Cl}$, *mtp*pms, *mtp*pts- Na_2 ; $\text{L1} = 1,1'$ -

methylene-bis(3-benzyl-imidazolium)), and $[\{\text{IrCl}(\text{cod})\}_2(\mu^2\text{-L2})]$ $\{\text{L2} = 1,1'\text{-methylene-bis(3-(2,4,6-trimethylbenzyl)imidazolium)}\}$. Comparison to closely related mononuclear complexes showed that the dinuclear complexes had structural and catalytic properties similar to their analogues prepared with monodentate NHC ligands.

The produced mononuclear and dinuclear complexes were used as catalysts in the reduction reaction of ketones via hydrogen transfer, and in hydrogenation. I found that the dinuclear $[\{\text{Ir}(\text{cod})(\text{mtppms})\}_2(\mu^2\text{-L1})]$ (**8b**) catalyst in the hydrogen transfer reaction of acetophenone from 2-propanol showed similar activity as the analogous mononuclear $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{Bnmim})(\text{mtppms})]$ (**6b**) complex.

Strong solvent effect was observed in 2-propanol-water mixtures manifested as conversion maxima and minima depending on the water concentration in the solvent. This effect could be related to the molecular interactions in the 2-propanol-water mixtures and suggests the solvation of sulfonated phosphine containing catalysts (**2b**, **2c**, **8b**, **8c**) by water.

From a practical view, the stability and reusability of the complex is important, which can be achieved by extracting the catalyst from the reaction mixture or recycling the mixture. I was verified the stabilities of catalysts $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{emim})]$ and $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{emim})(\text{mtppms})]$ in the transfer hydrogenation of ketones by repeated additions of acetophenone to the reaction mixture. The complexes retained their high activity even in the 5th run.

I was proved that the produced Ir(I)-carbene and Ir(I)-carbene-phosphine complexes are active catalysts for the reduction of ketones with H_2 gas. When changing the pressure, it was established the 10 bar H_2 pressure favored the reaction, but the hydrogenation reaction took place even at atmospheric pressure.

Ir(I)-carbene and Ir(I)-carbene-phosphine complexes also catalyze efficiently the dehydrogenation of secondary alcohols. It was demonstrated, that changing the parameters, such as the quality and quantity of the base, affects the degree of transformation. I was investigated the dehydrogenation of 1-phenylethanol with various bases. It was established that among *t*-BuOK, KOH, NaOH, Na₂CO₃, etc, the most effective was *t*-BuOK.

It was demonstrated that the examined complexes were active catalysts for the hydrogenation of ketones with H₂ gas, and the dehydrogenation of formed secondary alcohols. I designed a device suitable for studying the two connected processes (hydrogenation, dehydrogenation), namely the hydrogen storage cycle. I found that the rate-determining step of the reversible hydrogen storage cycle is the formation of H₂ gas, therefore the dehydrogenation-hydrogenation processes are regulated by the controlled addition of hydrogen gas.

7. Irodalmi hivatkozások

- (1) Huynh, H. V. Electronic Properties of N-Heterocyclic Carbenes and Their Experimental Determination. *Chem. Rev.* **2018**, *118* (19), 9457–9492. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00067>.
- (2) Dumas, J. B.; Peligot, E. Mémoire Sur l'esprit-de-Bois et Les Divers Composés Éthères Qui En Proviennent. *Ann. Chim. Phys.* **1835**, *58* (5–74).
- (3) Arduengo III, A. J.; Krafczyk, R. Auf Der Suche Nach Stabilen Carbenen. *Chem. Unserer Zeit* **1998**, *32* (1), 6–14. <https://doi.org/10.1002/ciuz.19980320103>.
- (4) Igau, A.; Grutzmacher, H.; Baceiredo, A.; Bertrand, G. Analogous α, α' -Bis-Carbenoid, Triply Bonded Species: Synthesis of a Stable λ^3 -Phosphino Carbene- λ^5 -Phosphaacetylene. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110* (19), 6463–6466. <https://doi.org/10.1021/ja00227a028>.
- (5) Arduengo, A. J.; Harlow, R. L.; Kline, M. A Stable Crystalline Carbene. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113* (1), 361–363. <https://doi.org/10.1021/ja00001a054>.
- (6) Wanzlick, H.-W.; Schönherr, H.-J. Direct Synthesis of a Mercury Salt-Carbene Complex. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7* (2), 141–142. <https://doi.org/10.1002/anie.196801412>.
- (7) Öfele, K. 1,3-Dimethyl-4-imidazolinylden-(2)-pentacarbonylchrom ein neuer übergangsmetall-carben-komplex. *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12* (3), P42–P43. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)88691-X](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)88691-X).
- (8) Paczal Attila Róbert: Heterociklusos karbénprekurzorok szintézise és alkalmazásuk szerves szintézisekben, Doktori (PhD) értekezés, Eötvös Loránd Tudományegyetem, **2007**.
- (9) Arduengo, A. J.; Goerlich, J. R.; Marshall, W. J. A Stable Diaminocarbene. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117* (44), 11027–11028. <https://doi.org/10.1021/ja00149a034>.
- (10) Melaimi, M.; Soleilhavoup, M.; Bertrand, G. Stable Cyclic Carbenes and Related Species beyond Diaminocarbenes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49* (47), 8810–8849. <https://doi.org/10.1002/anie.201000165>.
- (11) Arnold, P. L.; Pearson, S. Abnormal N-Heterocyclic Carbenes. *Recent Dev. Organomet. Chem. N-Heterocycl. Carbenes* **2007**, *251* (5), 596–609. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2006.08.006>.
- (12) Hopkinson, M. N.; Richter, C.; Schedler, M.; Glorius, F. An Overview of N-Heterocyclic Carbenes. *Nature* **2014**, *510* (7506), 485–496. <https://doi.org/10.1038/nature13384>.
- (13) Lavallo, V.; Canac, Y.; Präsang, C.; Donnadieu, B.; Bertrand, G. Stable Cyclic (Alkyl)(Amino)Carbenes as Rigid or Flexible, Bulky, Electron-Rich Ligands for Transition-Metal Catalysts: A Quaternary Carbon Atom Makes the Difference. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44* (35), 5705–5709. <https://doi.org/10.1002/anie.200501841>.
- (14) Crudden, C. M.; Allen, D. P. Stability and Reactivity of N-Heterocyclic Carbene Complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248* (21), 2247–2273. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2004.05.013>.

- (15) Boehme, C.; Frenking, G. N-Heterocyclic Carbene, Silylene, and Germylene Complexes of MCl (M = Cu, Ag, Au). A Theoretical Study1. *Organometallics* **1998**, *17* (26), 5801–5809. <https://doi.org/10.1021/om980394r>.
- (16) Horváth, H.; Kathó, Á.; Udvardy, A.; Papp, G.; Szikszai, D.; Joó, F. New Water-Soluble Iridium(I)–N-Heterocyclic Carbene–Tertiary Phosphine Mixed-Ligand Complexes as Catalysts of Hydrogenation and Redox Isomerization. *Organometallics* **2014**, *33* (22), 6330–6340. <https://doi.org/10.1021/om5006148>.
- (17) Monori László: Vizes közegű hidrogénezési reakciók vizsgálata $\text{Na}_2[\text{Ir}(\text{cod})(\text{emim})(\text{mtppts})]$ komplexszel, Diplomamunka, Debreceni Egyetem, **2018**.
- (18) Horváth, H.; Papp, G.; Szabolcsi, R.; Kathó, Á.; Joó, F. Water-Soluble Iridium-NHC-Phosphine Complexes as Catalysts for Chemical Hydrogen Batteries Based on Formate. *ChemSusChem* **2015**, *8* (18), 3036–3038. <https://doi.org/10.1002/cssc.201500808>.
- (19) Horváth, H.; Papp, G.; Kovács, H.; Kathó, Á.; Joó, F. Iridium(I)NHC-Phosphine Complex-Catalyzed Hydrogen Generation and Storage in Aqueous Formate/Bicarbonate Solutions Using a Flow Reactor - Effective Response to Changes in Hydrogen Demand. *Int. J. Hydrog. Energy* **2019**, *44* (53), 28527–28532. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.119>.
- (20) Marozsán, N.; Horváth, H.; Kovács, É.; Udvardy, A.; Erdei, A.; Purgel, M.; Joó, F. 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. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.11.040>.
- (21) Erdei Anikó: Királis alkoholok racemizációjának vizsgálata Rh(I)- És Ir(III)-komplex katalizátorokkal, Diplomamunka, Debreceni Egyetem, **2012**.
- (22) Danopoulos, A. A. *N-Heterocyclic Carbene Complexes in Additions to Multiple Bonds*. In *N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis and Organocatalytic*; Springer: Dordrecht, The Netherlands, **2011**.
- (23) Wang, D.; Astruc, D. The Golden Age of Transfer Hydrogenation. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (13), 6621–6686. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00203>.
- (24) Corberán, R.; Mas-Marzá, E.; Peris, E. Mono-, Bi- and Tridentate N-Heterocyclic Carbene Ligands for the Preparation of Transition-Metal-Based Homogeneous Catalysts. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009* (13), 1700–1716. <https://doi.org/10.1002/ejic.200801095>.
- (25) Wang, C.; Wu, X.; Xiao, J. Broader, Greener, and More Efficient: Recent Advances in Asymmetric Transfer Hydrogenation. *Chem. – Asian J.* **2008**, *3* (10), 1750–1770. <https://doi.org/10.1002/asia.200800196>.
- (26) Chowdhury, R. L.; Bäckvall, J.-E. Efficient Ruthenium-Catalysed Transfer Hydrogenation of Ketones by Propan-2-ol. *J Chem Soc Chem Commun* **1991**, No. 16, 1063–1064. <https://doi.org/10.1039/C39910001063>.
- (27) Pàmies, O.; Bäckvall, J.-E. Studies on the Mechanism of Metal-Catalyzed Hydrogen Transfer from Alcohols to Ketones. *Chem. – Eur. J.* **2001**, *7* (23), 5052–5058. [https://doi.org/10.1002/1521-3765\(20011203\)7:23<5052::AID-CHEM5052>3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/1521-3765(20011203)7:23<5052::AID-CHEM5052>3.0.CO;2-Z).
- (28) Hashiguchi, S.; Fujii, A.; Takehara, J.; Ikariya, T.; Noyori, R. Asymmetric Transfer Hydrogenation of Aromatic Ketones Catalyzed by Chiral Ruthenium(II)

- Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117* (28), 7562–7563. <https://doi.org/10.1021/ja00133a037>.
- (29) Noyori, R.; Hashiguchi, S. Asymmetric Transfer Hydrogenation Catalyzed by Chiral Ruthenium Complexes. *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30* (2), 97–102. <https://doi.org/10.1021/ar9502341>.
- (30) Nordin, S. J. M.; Roth, P.; Tarnai, T.; Alonso, D. A.; Brandt, P.; Andersson, P. G. Remote Dipole Effects as a Means to Accelerate [Ru(Amino Alcohol)]-Catalyzed Transfer Hydrogenation of Ketones. *Chem. – Eur. J.* **2001**, *7* (7), 1431–1436. [https://doi.org/10.1002/1521-3765\(20010401\)7:7<1431::AID-CHEM1431>3.0.CO;2-L](https://doi.org/10.1002/1521-3765(20010401)7:7<1431::AID-CHEM1431>3.0.CO;2-L).
- (31) Dani, P.; Karlen, T.; Gossage, R. A.; Gladiali, S.; van Koten, G. Hydrogen-Transfer Catalysis with Pincer-Aryl Ruthenium(II) Complexes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39* (4), 743–745. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(20000218\)39:4<743::AID-ANIE743>3.0.CO;2-I](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(20000218)39:4<743::AID-ANIE743>3.0.CO;2-I).
- (32) Kathó, Á.; Carmona, D.; Viguri, F.; Remacha, C. D.; Kovács, J.; Joó, F.; Oro, L. A. Enantioselective Hydride Transfer Hydrogenation of Ketones Catalyzed by $[(\eta^6\text{-p-Cymene})\text{Ru}(\text{Amino Acidato})\text{Cl}]$ and $[(\eta^6\text{-p-Cymene})\text{Ru}(\text{Amino Acidato})]_3(\text{BF}_4)_3$ Complexes. *J. Organomet. Chem.* **2000**, 593–594, 299–306. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(99\)00433-7](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(99)00433-7).
- (33) Cadierno, V.; Francos, J.; Gimeno, J.; Nebra, N. Ruthenium-Catalyzed Reduction of Allylic Alcohols: An Efficient Isomerization/Transfer Hydrogenation Tandem Process. *Chem Commun* **2007**, No. 24, 2536–2538. <https://doi.org/10.1039/B618573H>.
- (34) Fekete, M.; Joó, F. Transfer Hydrogenation of Carbonyl Compounds and Alkenes Catalyzed by Ruthenium(II)-N-Heterocycle Carbene Complexes. *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* **2007**, *72* (8), 1037–1045. <https://doi.org/10.1135/cccc20071037>.
- (35) Albrecht, M.; Crabtree, R. H.; Mata, J.; Peris, E. Chelating Bis-Carbene Rhodium(III) Complexes in Transfer Hydrogenation of Ketones and Imines. *Chem Commun* **2002**, No. 1, 32–33. <https://doi.org/10.1039/B109491B>.
- (36) Mas-Marzá, E.; Poyatos, M.; Sanaú, M.; Peris, E. A New Rhodium(III) Complex with a Tripodal Bis(Imidazolylidene) Ligand. Synthesis and Catalytic Properties. *Organometallics* **2004**, *23* (3), 323–325. <https://doi.org/10.1021/om0341552>.
- (37) Jokić, N. B.; Zhang-Presse, M.; Goh, S. L. M.; Straubinger, C. S.; Bechlars, B.; Herrmann, W. A.; Kühn, F. E. Symmetrically Bridged Bis-N-Heterocyclic Carbene Rhodium (I) Complexes and Their Catalytic Application for Transfer Hydrogenation Reaction. *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696 (24), 3900–3905. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2011.09.006>.
- (38) Mestroni, G.; Zassinovich, G.; Camus, A.; Martinelli, F. Transfer of Hydrogen from Alcohols to Ketones Catalyzed by Iridium Complexes with 2,2'-Bipyridine, 1,10-Phenanthroline, and Their Derivatives. *J. Organomet. Chem.* **1980**, 198 (1), 87–96. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)84667-7](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)84667-7).
- (39) Jiménez, M. V.; Fernández-Tornos, J.; Pérez-Torrente, J. J.; Modrego, F. J.; Winterle, S.; Cunchillos, C.; Lahoz, F. J.; Oro, L. A. Iridium(I) Complexes with Hemilabile N-Heterocyclic Carbenes: Efficient and Versatile Transfer

- Hydrogenation Catalysts. *Organometallics* **2011**, 30 (20), 5493–5508. <https://doi.org/10.1021/om200747k>.
- (40) García, N.; Jaseer, E. A.; Munarriz, J.; Sanz Miguel, P. J.; Polo, V.; Iglesias, M.; Oro, L. A. An Insight into Transfer Hydrogenation Reactions Catalysed by Iridium(III) Bis-N-Heterocyclic Carbenes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 2015 (26), 4388–4395. <https://doi.org/10.1002/ejic.201500853>.
- (41) Iglesias, M.; Oro, L. A. A Leap Forward in Iridium–NHC Catalysis: New Horizons and Mechanistic Insights. *Chem Soc Rev* **2018**, 47 (8), 2772–2808. <https://doi.org/10.1039/C7CS00743D>.
- (42) Sipos, G.; Dorta, R. Iridium Complexes with Monodentate N-Heterocyclic Carbene Ligands. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, 375, 13–68. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.10.019>.
- (43) Liu, J.; Wu, X.; Iggo, J. A.; Xiao, J. Half-Sandwich Iridium Complexes—Synthesis and Applications in Catalysis. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252 (5), 782–809. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2008.01.015>.
- (44) Binobaid, A.; Iglesias, M.; Beetstra, D.; Dervisi, A.; Fallis, I.; Cavell, K. J. Donor-Functionalised Expanded Ring N-Heterocyclic Carbenes: Highly Effective Ligands in Ir-Catalysed Transfer Hydrogenation. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2010 (34), 5426–5431. <https://doi.org/10.1002/ejic.201000680>.
- (45) Vázquez-Serrano, L. D.; Owens, B. T.; Buriak, J. M. Catalytic Olefin Hydrogenation Using N-Heterocyclic Carbene–Phosphine Complexes of Iridium. *Chem Commun* **2002**, No. 21, 2518–2519. <https://doi.org/10.1039/B208403A>.
- (46) Vazquez-Serrano, L. D.; Owens, B. T.; Buriak, J. M. The Search for New Hydrogenation Catalyst Motifs Based on N-Heterocyclic Carbene Ligands. *Inorganica Chim. Acta* **2006**, 359 (9), 2786–2797. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2005.10.049>.
- (47) Albrecht, M.; Miecznikowski, J. R.; Samuel, A.; Faller, J. W.; Crabtree, R. H. Chelated Iridium(III) Bis-Carbene Complexes as Air-Stable Catalysts for Transfer Hydrogenation. *Organometallics* **2002**, 21 (17), 3596–3604. <https://doi.org/10.1021/om020338x>.
- (48) Gülcemal, S.; Gökçe, A. G.; Çetinkaya, B. N-Benzyl Substituted N-Heterocyclic Carbene Complexes of Iridium(I): Assessment in Transfer Hydrogenation Catalyst. *Inorg. Chem.* **2013**, 52 (18), 10601–10609. <https://doi.org/10.1021/ic401626e>.
- (49) Landaeta, V. R.; Rosa, A. D. S.-L.; Rodríguez-Lugo, R. E. Transfer Hydrogenation of Ketones Catalyzed by Iridium-Bulky Phosphine Complexes. *Inorganica Chim. Acta* **2018**, 470, 303–311. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.08.014>.
- (50) Zinner, S. C.; Rentzsch, C. F.; Herdtweck, E.; Herrmann, W. A.; Kühn, Fritz. E. N-Heterocyclic Carbenes of Iridium(I): Ligand Effects on the Catalytic Activity in Transfer Hydrogenation. *Dalton Trans* **2009**, No. 35, 7055–7062. <https://doi.org/10.1039/B906855D>.
- (51) Lee, H. M.; Jiang, T.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P. A Cationic Iridium Complex Bearing an Imidazol-2-Ylidene Ligand as Alkene Hydrogenation Catalyst. *Organometallics* **2001**, 20 (6), 1255–1258. <https://doi.org/10.1021/om000990x>.

- (52) Hillier, A. C.; Lee, H. M.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P. Cationic Iridium Complexes Bearing Imidazol-2-Ylidene Ligands as Transfer Hydrogenation Catalysts. *Organometallics* **2001**, *20* (20), 4246–4252. <https://doi.org/10.1021/om0103456>.
- (53) Papp, G.; Horváth, H.; Joó, F. A Simple and Efficient Procedure for Rh(I)- and Ir(I)-Complex Catalyzed Para-Hydrogenation of Alkynes and Alkenes in Aqueous Media Resulting in Strong PHIP Effects. *ChemCatChem* **2019**, *11* (13), 3000–3003. <https://doi.org/10.1002/cctc.201900602>.
- (54) Ramasamy, B.; P, Prakasham, A.; Gangwar, M. K.; Ghosh, P. Asymmetric Transfer Hydrogenation of α,β -Unsaturated Carbonyl Compounds to Saturated Alcohols as Catalyzed by Iridium Complexes of Tricyclic Bioxazoline-Fused Imidazole-Derived N-Heterocyclic Carbene Ligands. *ChemistrySelect* **2019**, *4* (1), 357–365. <https://doi.org/10.1002/slct.201803293>.
- (55) De, S.; Udvardy, A.; Czégéni, C. E.; Joó, F. Poly-N-Heterocyclic Carbene Complexes with Applications in Aqueous Media. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *400*, 213038. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213038>.
- (56) Fliedel, C.; Labande, A.; Manoury, E.; Poli, R. Chiral N-Heterocyclic Carbene Ligands with Additional Chelating Group(s) Applied to Homogeneous Metal-Mediated Asymmetric Catalysis. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *394*, 65–103. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.05.003>.
- (57) Poyatos, M.; Mata, J. A.; Peris, E. Complexes with Poly(N-Heterocyclic Carbene) Ligands: Structural Features and Catalytic Applications. *Chem. Rev.* **2009**, *109* (8), 3677–3707. <https://doi.org/10.1021/cr800501s>.
- (58) Wang, F.; Liu, L.; Wang, W.; Li, S.; Shi, M. Chiral NHC–Metal-Based Asymmetric Catalysis. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256* (9), 804–853. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2011.11.013>.
- (59) Nolan, S. P. N-Heterocyclic Carbenes: Effective Tools for Organometallic Synthesis; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2014**.
- (60) Huynh, H. V. The Organometallic Chemistry of N-Heterocyclic Carbenes; John Wiley & Sons, Ltd, **2017**.
- (61) N-Heterocyclic Carbenes: From Laboratory Curiosities to Efficient Synthetic Tools; Catalysis; **2011**.
- (62) Corberán, R.; Peris, E. An Unusual Example of Base-Free Catalyzed Reduction of C=O and C=NR Bonds by Transfer Hydrogenation and Some Useful Implications. *Organometallics* **2008**, *27* (8), 1954–1958. <https://doi.org/10.1021/om800095t>.
- (63) Samec, J. S. M.; Bäckvall, J.-E.; Andersson, P. G.; Brandt, P. Mechanistic Aspects of Transition Metal-Catalyzed Hydrogen Transfer Reactions. *Chem Soc Rev* **2006**, *35* (3), 237–248. <https://doi.org/10.1039/B515269K>.
- (64) Foubelo, F.; Nájera, C.; Yus, M. Catalytic Asymmetric Transfer Hydrogenation of Ketones: Recent Advances. *Tetrahedron Asymmetry* **2015**, *26* (15), 769–790. <https://doi.org/10.1016/j.tetasy.2015.06.016>.
- (65) Noyori, R. Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis; Wiley: New York, **1994**.
- (66) Noyori, R.; Ohkuma, T. Asymmetric Catalysis by Architectural and Functional Molecular Engineering: Practical Chemo- and Stereoselective Hydrogenation of Ketones. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40* (1), 40–73.

- [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20010105\)40:1<40::AIDANIE40>3.0.CO;2-5](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20010105)40:1<40::AIDANIE40>3.0.CO;2-5).
- (67) Ohkuma, T.; Koizumi, M.; Doucet, H.; Pham, T.; Kozawa, M.; Murata, K.; Katayama, E.; Yokozawa, T.; Ikariya, T.; Noyori, R. Asymmetric Hydrogenation of Alkenyl, Cyclopropyl, and Aryl Ketones. RuCl₂(Xylbinap)(1,2-Diamine) as a Precatalyst Exhibiting a Wide Scope. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120* (51), 13529–13530. <https://doi.org/10.1021/ja983257u>.
 - (68) Crabtree, R. H.; Felkin, H.; Fillebeen-Khan, T.; Morris, G. E. Dihydrido-iridium Diolefin Complexes as Intermediates in Homogeneous Hydrogenation. *J. Organomet. Chem.* **1979**, *168* (2), 183–195. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)83274-X](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)83274-X).
 - (69) Crabtree, R. H.; Felkin, H.; Morris, G. E. Cationic Iridium Diolefin Complexes as Alkene Hydrogenation Catalysts and the Isolation of Some Related Hydrido Complexes. *J. Organomet. Chem.* **1977**, *141* (2), 205–215. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)92273-3](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)92273-3).
 - (70) Crabtree, R. H.; Davis, M. W. Directing Effects in Homogeneous Hydrogenation with [Ir(Cod)(PCy₃)(Py)]PF₆. *J. Org. Chem.* **1986**, *51* (14), 2655–2661. <https://doi.org/10.1021/jo00364a007>.
 - (71) Crabtree, R. H. Introduction and History. In *Iridium Catalysis*; Andersson, P. G., Ed.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, **2011**; pp 1–10. https://doi.org/10.1007/978-3-642-15334-1_1.
 - (72) O, W. W. N.; Lough, A. J.; Morris, R. H. Bifunctional Mechanism with Unconventional Intermediates for the Hydrogenation of Ketones Catalyzed by an Iridium(III) Complex Containing an N-Heterocyclic Carbene with a Primary Amine Donor. *Organometallics* **2012**, *31* (6), 2152–2165. <https://doi.org/10.1021/om300071v>.
 - (73) Yu, J.; Long, J.; Yang, Y.; Wu, W.; Xue, P.; Chung, L. W.; Dong, X.-Q.; Zhang, X. Iridium-Catalyzed Asymmetric Hydrogenation of Ketones with Accessible and Modular Ferrocene-Based Amino-Phosphine Acid (f-Ampha) Ligands. *Org. Lett.* **2017**, *19* (3), 690–693. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.6b03862>.
 - (74) Bowden, K.; Heilbron, I. M.; Jones, E. R. H.; Weedon, B. C. L. 13. Researches on Acetylenic Compounds. Part I. The Preparation of Acetylenic Ketones by Oxidation of Acetylenic Carbinols and Glycols. *J Chem Soc* **1946**, No. 0, 39–45. <https://doi.org/10.1039/JR9460000039>.
 - (75) Rychnovsky, S. D.; Vaidyanathan, R. TEMPO-Catalyzed Oxidations of Alcohols Using m-CPBA: The Role of Halide Ions. *J. Org. Chem.* **1999**, *64* (1), 310–312. <https://doi.org/10.1021/jo9819032>.
 - (76) Jiang, B.; Feng, Y.; Ison, E. A. Mechanistic Investigations of the Iridium(III)-Catalyzed Aerobic Oxidation of Primary and Secondary Alcohols. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (44), 14462–14464. <https://doi.org/10.1021/ja8049595>.
 - (77) Sato, K.; Aoki, M.; Takagi, J.; Noyori, R. Organic Solvent- and Halide-Free Oxidation of Alcohols with Aqueous Hydrogen Peroxide. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119* (50), 12386–12387. <https://doi.org/10.1021/ja973412p>.
 - (78) Saleem, F.; Rao, G. K.; Kumar, A.; Mukherjee, G.; Singh, A. K. Catalyst Activation with Cp*Rh^{III}/Ir^{III}-1,2,3-Triazole-Based Organochalcogen Ligand Complexes: Transfer Hydrogenation via Loss of Cp* and N-Methylmorpholine

- N-Oxide Based vs Oppenauer-Type Oxidation. *Organometallics* **2014**, *33* (9), 2341–2351. <https://doi.org/10.1021/om500266p>.
- (79) Shimizu, K.; Sato, R.; Satsuma, A. Direct C-C Cross-Coupling of Secondary and Primary Alcohols Catalyzed by a γ -Alumina-Supported Silver Subnanocluster. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48* (22), 3982–3986. <https://doi.org/10.1002/anie.200901057>.
- (80) Chakrabarti, K.; Paul, B.; Maji, M.; Roy, B. C.; Shee, S.; Kundu, S. Bifunctional Ru(II) Complex Catalysed Carbon–Carbon Bond Formation: An Eco-Friendly Hydrogen Borrowing Strategy. *Org Biomol Chem* **2016**, *14* (46), 10988–10997. <https://doi.org/10.1039/C6OB02010K>.
- (81) Dobson, Alan.; Robinson, S. D. Complexes of the Platinum Metals. 7. Homogeneous Ruthenium and Osmium Catalysts for the Dehydrogenation of Primary and Secondary Alcohols. *Inorg. Chem.* **1977**, *16* (1), 137–142. <https://doi.org/10.1021/ic50167a029>.
- (82) Morton, D.; Cole-Hamilton, D. J.; Utuk, I. D.; Paneque-Sosa, M.; Lopez-Poveda, M. Hydrogen Production from Ethanol Catalysed by Group 8 Metal Complexes. *J Chem Soc Dalton Trans* **1989**, No. 3, 489–495. <https://doi.org/10.1039/DT9890000489>.
- (83) Wang, Z.; Pan, B.; Liu, Q.; Yue, E.; Solan, G. A.; Ma, Y.; Sun, W.-H. Efficient Acceptorless Dehydrogenation of Secondary Alcohols to Ketones Mediated by a PNN-Ru(II) Catalyst. *Catal Sci Technol* **2017**, *7* (8), 1654–1661. <https://doi.org/10.1039/C7CY00342K>.
- (84) Chang, W.; Gong, X.; Wang, S.; Xiao, L.-P.; Song, G. Acceptorless Dehydrogenation and Dehydrogenative Coupling of Alcohols Catalysed by Protic NHC Ruthenium Complexes. *Org Biomol Chem* **2017**, *15* (16), 3466–3471. <https://doi.org/10.1039/C7OB00542C>.
- (85) Li, R.-J.; Wang, Y.; Jin, Y.; Deng, W.; Liu, Z.-J.; Yao, Z.-J. NHC Ligand-Based Half-Sandwich Iridium Complexes: Synthesis, Structure and Catalytic Activity in Acceptorless Dehydrogenation and Transfer Hydrogenation. *New J Chem* **2021**, *45* (40), 19002–19010. <https://doi.org/10.1039/D1NJ03824A>.
- (86) Gülcemal, S.; Gülcemal, D.; Whitehead, G. F. S.; Xiao, J. Acceptorless Dehydrogenative Oxidation of Secondary Alcohols Catalysed by Cp*Ir^{III}-NHC Complexes. *Chem. – Eur. J.* **2016**, *22* (30), 10513–10522. <https://doi.org/10.1002/chem.201601648>.
- (87) Andersson, J.; Grönkvist, S. Large-Scale Storage of Hydrogen. *Int. J. Hydrog. Energy* **2019**, *44* (23), 11901–11919. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.063>.
- (88) Xia, Y.; Yang, Z.; Zhu, Y. Porous Carbon-Based Materials for Hydrogen Storage: Advancement and Challenges. *J Mater Chem A* **2013**, *1* (33), 9365–9381. <https://doi.org/10.1039/C3TA10583K>.
- (89) Langmi, H. W.; Ren, J.; North, B.; Mathe, M.; Bessarabov, D. Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks: A Review. *Electrochimica Acta* **2014**, *128*, 368–392. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.10.190>.
- (90) Germain, J.; Fréchet, J. M. J.; Svec, F. Nanoporous Polymers for Hydrogen Storage. *Small* **2009**, *5* (10), 1098–1111. <https://doi.org/10.1002/smll.200801762>.

- (91) Weitkamp, J.; Fritz, M.; Ernst, S. Zeolites as Media for Hydrogen Storage. *Int. J. Hydrog. Energy* **1995**, *20* (12), 967–970. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(95\)00058-L](https://doi.org/10.1016/0360-3199(95)00058-L).
- (92) Bellosta von Colbe, J.; Ares, J.-R.; Barale, J.; Baricco, M.; Buckley, C.; Capurso, G.; Gallandat, N.; Grant, D. M.; Guzik, M. N.; Jacob, I.; Jensen, E. H.; Jensen, T.; Jepsen, J.; Klassen, T.; Lototskyy, M. V.; Manickam, K.; Montone, A.; Puszkiel, J.; Sartori, S.; Sheppard, D. A.; Stuart, A.; Walker, G.; Webb, C. J.; Yang, H.; Yartys, V.; Züttel, A.; Dornheim, M. Application of Hydrides in Hydrogen Storage and Compression: Achievements, Outlook and Perspectives. *Int. J. Hydrog. Energy* **2019**, *44* (15), 7780–7808. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.104>.
- (93) Papp, G.; Csorba, J.; Laurenczy, G.; Joó, F. A Charge/Discharge Device for Chemical Hydrogen Storage and Generation. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (44), 10433–10435. <https://doi.org/10.1002/anie.201104951>.
- (94) Fellay, C.; Dyson, P. J.; Laurenczy, G. A Viable Hydrogen-Storage System Based On Selective Formic Acid Decomposition with a Ruthenium Catalyst. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47* (21), 3966–3968. <https://doi.org/10.1002/anie.200800320>.
- (95) Loges, B.; Boddien, A.; Junge, H.; Beller, M. Controlled Generation of Hydrogen from Formic Acid Amine Adducts at Room Temperature and Application in H₂/O₂ Fuel Cells. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47* (21), 3962–3965. <https://doi.org/10.1002/anie.200705972>.
- (96) Coffey, R. S. The Decomposition of Formic Acid Catalysed by Soluble Metal Complexes. *Chem Commun Lond.* **1967**, No. 18, 923b–9924. <https://doi.org/10.1039/C1967000923B>.
- (97) Onishi, N.; Ertem, M. Z.; Xu, S.; Tsurusaki, A.; Manaka, Y.; Muckerman, J. T.; Fujita, E.; Himeda, Y. Direction to Practical Production of Hydrogen by Formic Acid Dehydrogenation with Cp*Ir Complexes Bearing Imidazoline Ligands. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6* (4), 988–992. <https://doi.org/10.1039/C5CY01865J>.
- (98) Wang, Z.; Lu, S.-M.; Li, J.; Wang, J.; Li, C. Unprecedentedly High Formic Acid Dehydrogenation Activity on an Iridium Complex with an N,N'-Diimine Ligand in Water. *Chem. – Eur. J.* **2015**, *21* (36), 12592–12595. <https://doi.org/10.1002/chem.201502086>.
- (99) Himeda, Y. Highly Efficient Hydrogen Evolution by Decomposition of Formic Acid Using an Iridium Catalyst with 4,4'-Dihydroxy-2,2'-Bipyridine. *Green Chem* **2009**, *11* (12), 2018–2022. <https://doi.org/10.1039/B914442K>.
- (100) Papp, G.; Ölveti, G.; Horváth, H.; Kathó, Á.; Joó, F. Highly Efficient Dehydrogenation of Formic Acid in Aqueous Solution Catalysed by an Easily Available Water-Soluble Iridium(III) Dihydride. *Dalton Trans* **2016**, *45* (37), 14516–14519. <https://doi.org/10.1039/C6DT01695B>.
- (101) Niermann, M.; Beckendorff, A.; Kaltschmitt, M.; Bonhoff, K. Liquid Organic Hydrogen Carrier (LOHC) – Assessment Based on Chemical and Economic Properties. *Int. J. Hydrog. Energy* **2019**, *44* (13), 6631–6654. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.199>.
- (102) Manas, M. G.; Sharninghausen, L. S.; Lin, E.; Crabtree, R. H. Iridium Catalyzed Reversible Dehydrogenation – Hydrogenation of Quinoline Derivatives under

- Mild Conditions. *J. Organomet. Chem.* **2015**, 792, 184–189. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2015.04.015>.
- (103) Yamaguchi, R.; Ikeda, C.; Takahashi, Y.; Fujita, K. Homogeneous Catalytic System for Reversible Dehydrogenation–Hydrogenation Reactions of Nitrogen Heterocycles with Reversible Interconversion of Catalytic Species. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131 (24), 8410–8412. <https://doi.org/10.1021/ja9022623>.
- (104) Preuster, P.; Papp, C.; Wasserscheid, P. Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHCs): Toward a Hydrogen-Free Hydrogen Economy. *Acc. Chem. Res.* **2017**, 50 (1), 74–85. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00474>.
- (105) Teichmann, D.; Arlt, W.; Wasserscheid, P.; Freymann, R. A Future Energy Supply Based on Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHC). *Energy Env. Sci* **2011**, 4 (8), 2767–2773. <https://doi.org/10.1039/C1EE01454D>.
- (106) Teichmann, D.; Stark, K.; Müller, K.; Zöttl, G.; Wasserscheid, P.; Arlt, W. Energy Storage in Residential and Commercial Buildings via Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHC). *Energy Env. Sci* **2012**, 5 (10), 9044–9054. <https://doi.org/10.1039/C2EE22070A>.
- (107) Kawahara, R.; Fujita, K.; Yamaguchi, R. Cooperative Catalysis by Iridium Complexes with a Bipyridonate Ligand: Versatile Dehydrogenative Oxidation of Alcohols and Reversible Dehydrogenation–Hydrogenation between 2-Propanol and Acetone. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51 (51), 12790–12794. <https://doi.org/10.1002/anie.201206987>.
- (108) Mata, J. A.; Poyatos, M.; Peris, E. Structural and Catalytic Properties of Chelating Bis- and Tris-N-Heterocyclic Carbenes. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251 (5), 841–859. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2006.06.008>.
- (109) Poyatos, M.; Mas-Marzá, E.; Mata, J. A.; Sanaú, M.; Peris, E. Synthesis, Reactivity, Crystal Structures and Catalytic Activity of New Chelating Bisimidazolium-Carbene Complexes of Rh. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2003 (6), 1215–1221. <https://doi.org/10.1002/ejic.200390157>.
- (110) Herrmann, W. A. N-Heterocyclic Carbenes: A New Concept in Organometallic Catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41 (8), 1290–1309. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20020415\)41:8<1290::AID-ANIE1290>3.0.CO;2-Y](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020415)41:8<1290::AID-ANIE1290>3.0.CO;2-Y).
- (111) Schaper, L.-A.; Hock, S. J.; Herrmann, W. A.; Kühn, F. E. Synthesis and Application of Water-Soluble NHC Transition-Metal Complexes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52 (1), 270–289. <https://doi.org/10.1002/anie.201205119>.
- (112) De, S.; Joó, F.; Horváth, H.; Udvardy, A.; Czégéni, C. E. Stirring or Milling? First Synthesis of Rh(I)-(Di-N-Heterocyclic Carbene) Complexes Both in Solution and in a Ball Mill. *J. Organomet. Chem.* **2020**, 918, 121308. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2020.121308>.
- (113) Joó, F.; Kovács, J.; Kathó, Á.; Bényei, A. C.; Decuir, T.; Darensbourg, D. J.; Miedaner, A.; Dubois, D. L. (Meta- Sulphonatophenyl) Diphenylphosphine, Sodium Salt and Its Complexes with Rhodium(I), Ruthenium(II), Iridium(I). In *Inorganic Syntheses*; John Wiley & Sons, Ltd, **1998**; pp 1–8. <https://doi.org/10.1002/9780470132630.ch1>.
- (114) Herrmann, W. A.; Kohlpaintner, C. W.; Hanson, B. E.; Kang, X. Syntheses of Water-Soluble Phosphines and Their Transition Metal Complexes. In *Inorganic*

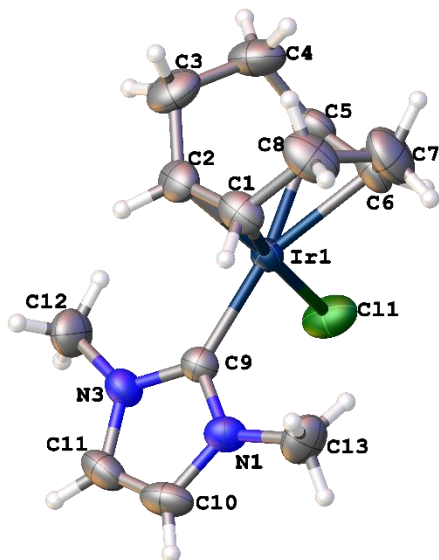
- Syntheses*; John Wiley & Sons, Ltd, **1998**; pp 8–25.
<https://doi.org/10.1002/9780470132630.ch2>.
- (115) Claramunt, R. M.; Elguero, J.; Meco, T. N-polylazolylméthanés. III.. Synthèse et étude rmn du proton des dérivés du méthylène-1,1' diimidazole et du méthylène-1,1' dibenzimidazole. *J. Heterocycl. Chem.* **1983**, 20 (5), 1245–1249.
<https://doi.org/10.1002/jhet.5570200519>.
- (116) Niehues, M.; Kehr, G.; Erker, G.; Wibbeling, B.; Fröhlich, R.; Blacque, O.; Berke, H. Structural Characterization of Group 4 Transition Metal Halide Bis-Arduengo Carbene Complexes MCl_4L_2 : X-Ray Crystal Structure Analyses and DFT Calculations. *J. Organomet. Chem.* **2002**, 663 (1), 192–203.
[https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(02\)01731-X](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(02)01731-X).
- (117) Webb, P. B.; Sellin, M. F.; Kunene, T. E.; Williamson, S.; Slawin, A. M. Z.; Cole-Hamilton, D. J. Continuous Flow Hydroformylation of Alkenes in Supercritical Fluid-Ionic Liquid Biphasic Systems. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125 (50), 15577–15588. <https://doi.org/10.1021/ja035967s>.
- (118) Orosz, K.; Papp, G.; Kathó, Á.; Joó, F.; Horváth, H. Strong Solvent Effects on Catalytic Transfer Hydrogenation of Ketones with $[Ir(Cod)(NHC)(PR_3)]$ Catalysts in 2-Propanol-Water Mixtures. *Catalysts* **2020**, 10 (1), 17.
<https://doi.org/10.3390/catal10010017>.
- (119) Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. a. K.; Puschmann, H. OLEX2: A Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, 42 (2), 339–341.
<https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>.
- (120) Farrugia, L. J. WinGX and ORTEP for Windows: An Update. *J. Appl. Crystallogr.* **2012**, 45 (4), 849–854.
<https://doi.org/10.1107/S0021889812029111>.
- (121) Sheldrick, G. M. SHELXT – Integrated Space-Group and Crystal-Structure Determination. *Acta Crystallogr. Sect. Found. Adv.* **2015**, 71 (1), 3–8.
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>.
- (122) Altomare, A.; Burla, M. C.; Camalli, M.; Cascarano, G. L.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; Moliterni, A. G. G.; Polidori, G.; Spagna, R. SIR97: A New Tool for Crystal Structure Determination and Refinement. *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32 (1), 115–119. <https://doi.org/10.1107/S0021889898007717>.
- (123) Sheldrick, G. M. Crystal Structure Refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **2015**, 71 (1), 3–8.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>.
- (124) Spek, A. L. CheckCIF Validation ALERTS: What They Mean and How to Respond. *Acta Crystallogr. Sect. E Crystallogr. Commun.* **2020**, 76 (1), 1–11.
<https://doi.org/10.1107/S2056989019016244>.
- (125) Macrae, C. F.; Bruno, I. J.; Chisholm, J. A.; Edgington, P. R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Rodriguez-Monge, L.; Taylor, R.; Streek, J. van de; Wood, P. A. Mercury CSD 2.0 – New Features for the Visualization and Investigation of Crystal Structures. *J. Appl. Crystallogr.* **2008**, 41 (2), 466–470.
<https://doi.org/10.1107/S0021889807067908>.

- (126) Westrip, S. P. PubCIF: Software for Editing, Validating and Formatting Crystallographic Information Files. *J. Appl. Crystallogr.* **2010**, 43 (4), 920–925. <https://doi.org/10.1107/S0021889810022120>.
- (127) Groom, C. R.; Bruno, I. J.; Lightfoot, M. P.; Ward, S. C. The Cambridge Structural Database. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **2016**, 72 (2), 171–179. <https://doi.org/10.1107/S2052520616003954>.
- (128) Ruiz-Botella, S.; Peris, E. Unveiling the Importance of π -Stacking in Borrowing-Hydrogen Processes Catalysed by Iridium Complexes with Pyrene Tags. *Chem. – Eur. J.* **2015**, 21 (43), 15263–15271. <https://doi.org/10.1002/chem.201502948>.
- (129) Dyson, P. J.; Jessop, P. G. Solvent Effects in Catalysis: Rational Improvements of Catalysts via Manipulation of Solvent Interactions. *Catal Sci Technol* **2016**, 6 (10), 3302–3316. <https://doi.org/10.1039/C5CY02197A>.
- (130) Thorpe, T.; Blacker, J.; Brown, S. M.; Bubert, C.; Crosby, J.; Fitzjohn, S.; Muxworthy, J. P.; Williams, J. M. J. Efficient Rhodium and Iridium-Catalysed Asymmetric Transfer Hydrogenation Using Water-Soluble Aminosulfonamide Ligands. *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42 (24), 4041–4043. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(01\)00624-4](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(01)00624-4).
- (131) Kathó, Á.; Szatmári, I.; Papp, G.; Joó, F. Effect of 2-Propanol on the Transfer Hydrogenation of Aldehydes by Aqueous Sodium Formate Using a Rhodium(I)-Sulfonated Triphenylphosphine Catalyst. *Chimia* **2015**, 69 (6), 339–344. <https://doi.org/10.2533/chimia.2015.339>.
- (132) Szatmári, I.; Papp, G.; Joó, F.; Kathó, Á. Unexpectedly Fast Catalytic Transfer Hydrogenation of Aldehydes by Formate in 2-Propanol–Water Mixtures under Mild Conditions. *Catal. Today* **2015**, 247. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.06.023>.
- (133) Franks, F.; Ives, D. J. G. The Structural Properties of Alcohol–Water Mixtures. *Q Rev Chem Soc* **1966**, 20 (1), 1–44. <https://doi.org/10.1039/QR9662000001>.
- (134) Egorov, G. I.; Afanas'ev, V. N.; Kolker, A. M. VTx Properties of the System Water-2-Propanol in the Range 275.15–338.15 K. *Russ. J. Gen. Chem.* **2004**, 74 (2), 171–173. <https://doi.org/10.1023/B:RUGC.0000025495.11425.88>.
- (135) Takamuku, T.; Saisho, K.; Aoki, S.; Yamaguchi, T. Large-Angle X-Ray Scattering Investigation of the Structure of 2-Propanol–Water Mixtures. *Z. Für Naturforschung A* **2002**, 57 (12), 982–994. <https://doi.org/10.1515/zna-2002-1213>.
- (136) Takaizumi, K. Liquid–Solid Phase Diagrams of ProOH–Water and BuOH–Water Systems from Differential Scanning Calorimetry. *J. Solut. Chem.* **2000**, 29 (4), 377–388. <https://doi.org/10.1023/A:1005110719402>.
- (137) Marcus, Y. *Solvent Mixtures. Properties and Selective Solvation*; Marcel Dekker: New York, **2002**.
- (138) Franks, F. *Water, a Comprehensive Treatise*; Plenum Press: New York, **1973**.

8. Függelék

F1. táblázat: Az Ir-NHC (1,2,6,7) komplexek kristálytani adatai

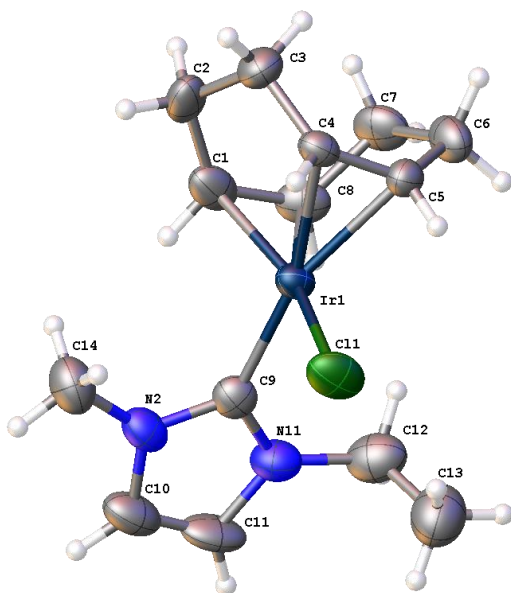
Identification code	(1)	(2)	(6)	(7)
Empirical formula	C ₁₃ H ₂₀ ClIrN ₂	C ₁₄ H ₂₂ ClIrN ₂	C ₃₈ H ₄₈ Cl ₂ Ir ₂ N ₄	C ₂₂ H ₃₀ ClIrN ₂
Formula weight	431.96	445.98	1016.1	550.13
Temperature/K	294.30	295(2)	273(2)	294.38
Crystal system	monoclinic	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> /Å	10.1531(3)	7.2744(3)	17.9759(11)	13.8113(5)
<i>b</i> /Å	11.1815(3)	17.9521(7)	11.1446(6)	7.3166(2)
<i>c</i> /Å	13.3159(4)	11.6308(5)	19.6327(10)	22.1902(7)
α /°	90	90	90	90
β /°	112.0660(10)	103.313(2)	111.922(2)	105.7990(10)
γ /°	90	90	90	90
Volume/Å ³	1400.98(7)	1478.06(11)	3648.7(4)	2157.65(12)
<i>Z</i>	4	4	4	4
ρ_{calc} /g/cm ³	2.048	2.004	1.85	1.694
μ /mm ⁻¹	9.702	9.199	7.466	6.320
<i>F</i> (000)	824.0	856.0	1968.0	1080.0
Crystal size/mm ³	0.214 × 0.116 × 0.041	0.141 × 0.109 × 0.073	0.4 × 0.073 × 0.064	0.266 × 0.087 × 0.074
Radiation	MoK α (λ = 0.71073)	MoK α (λ = 0.71073)	MoK α (λ = 0.71073)	MoK α (λ = 0.71073)
2 Θ range for data collection/°	4.348 to 52.76	6.044 to 52.008	4.396 to 50.802	6.392 to 52.106
Index ranges	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 8, -22 ≤ <i>k</i> ≤ 22, -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 20, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17, -9 ≤ <i>k</i> ≤ 9, -26 ≤ <i>l</i> ≤ 27
Reflections collected	30467	16221	38714	31025
Independent reflections	2853 [<i>R</i> _{int} = 0.0355, <i>R</i> _{sigma} = 0.0162]	2884 [<i>R</i> _{int} = 0.0578]	6688 [<i>R</i> _{int} = 0.1295]	4236 [<i>R</i> _{int} = 0.0377, <i>R</i> _{sigma} = 0.0216]
Data/restraints/parameters	2853/0/169	2884/0/174	6688/0/418	4236/0/239
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.089	1.064	1.028	1.054
Final <i>R</i> indexes [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0130, <i>wR</i> ₂ = 0.0295	<i>R</i> ₁ = 0.0283	<i>R</i> ₁ = 0.0542, <i>wR</i> ₂ = N/A	<i>R</i> ₁ = 0.0224, <i>wR</i> ₂ = 0.0480
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> ₁ = 0.0156, <i>wR</i> ₂ = 0.0311	<i>R</i> ₁ = 0.0475, <i>wR</i> ₂ = 0.0471	<i>R</i> ₁ = 0.0967, <i>wR</i> ₂ = 0.1330	<i>R</i> ₁ = 0.0293, <i>wR</i> ₂ = 0.0510
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.36/-0.38	0.88/-0.66	2.78/-2.01	1.09/-0.94



F1. ábra: Az [IrCl(cod)(mmim)], **1** aszimmetrikus egysége 50%-os valószínűségi szinten, számozási sémával

F2. táblázat: Az [IrCl(cod)(mmim)], **1** kötéstávolságai

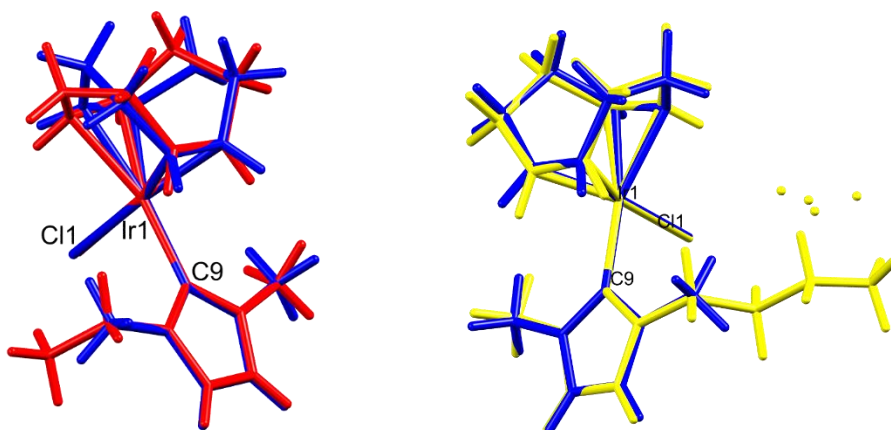
Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
C1	C2	1.407 (4)	C7	C8	1.511 (5)
C1	C8	1.512 (4)	C9	N1	1.348 (3)
C1	Ir1	2.111 (3)	C9	N3	1.349 (3)
C2	C3	1.507 (5)	C9	Ir1	2.034 (3)
C2	Ir1	2.091 (3)	C13	N1	1.457 (4)
C3	C4	1.513 (5)	C10	N1	1.376 (4)
C4	C5	1.507 (4)	C10	C11	1.328 (5)
C5	C6	1.386 (4)	C12	N3	1.455 (4)
C5	Ir1	2.184 (3)	C11	N3	1.371 (4)
C6	C7	1.504 (5)	Cl1	Ir1	2.3607 (7)
C6	Ir1	2.146 (3)			



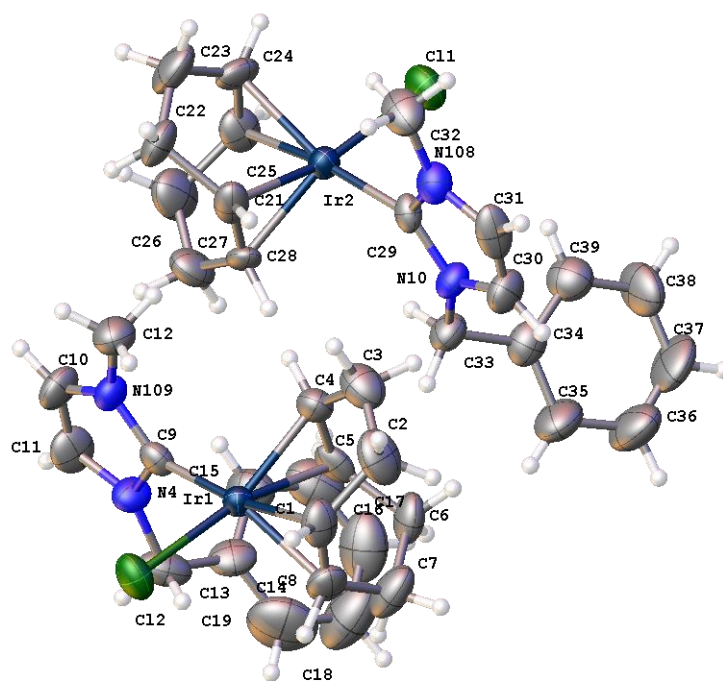
F2. ábra: Az [IrCl(cod)(emim)], 2 aszimmetrikus egysége 50%-os valószínűségi szinten, számozási sémával

F3. táblázat: Az [IrCl(cod)(emim)], 2 kötéstávolságai

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
C1	C2	1.507(8)	C9	N2	1.350(7)
C1	C8	1.419(8)	C9	N11	1.350(7)
C1	Ir1	2.111(5)	C9	Ir1	2.030(6)
C2	C3	1.522(7)	C10	C11	1.325(9)
C3	C4	1.495(7)	C10	N2	1.381(7)
C4	C5	1.381(7)	C11	N11	1.378(7)
C4	Ir1	2.189(5)	C12	C13	1.491(10)
C6	C7	1.529(8)	C12	N11	1.456(9)
C6	C5	1.494(8)	C14	N2	1.446(7)
C7	C8	1.510(8)	C5	Ir1	2.187(5)
C8	Ir1	2.125(6)	Cl1	Ir1	2.3568(15)



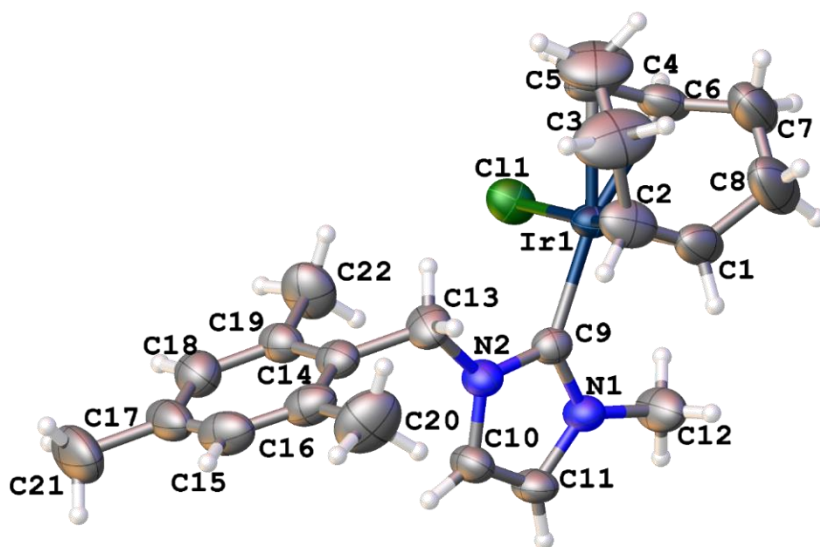
F3. ábra: Az $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{mmim})]$, **1** (kék) és az $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{emim})]$, **2** (piros) és $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{mmim})]$, **1** a $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{bmim})]$, **3** (sárga) egymásra helyezése



F4. ábra: Az $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{Bnmim})]$, **6** aszimmetrikus egysége 50%-os valószínűségi szinten, számozási sémával

F4. táblázat: Az [IrCl(cod)(Bnmim)], **6** kötéstávolságai

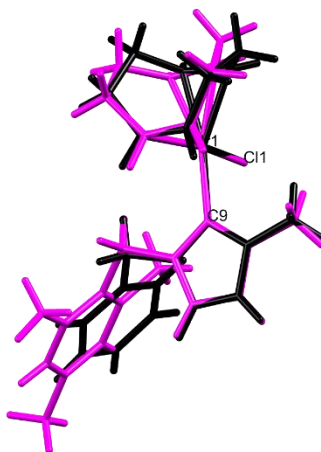
Atom Atom Length/Å			Atom Atom Length/Å		
Ir1	Cl2	2.359(3)	C13	C14	1.479(19)
Ir1	C8	2.161(11)	C14	C15	1.346(17)
Ir1	C5	2.092(11)	C14	C19	1.41(2)
Ir1	C1	2.181(11)	C15	C16	1.39(2)
Ir1	C4	2.074(10)	C16	C17	1.35(2)
Ir1	C9	2.029(11)	C17	C18	1.33(3)
Ir2	Cl1	2.349(3)	C18	C19	1.42(3)
Ir2	C24	2.157(10)	C24	C25	1.345(18)
Ir2	C25	2.155(10)	C24	C23	1.541(19)
Ir2	C29	2.043(10)	C25	C26	1.543(16)
Ir2	C28	2.102(10)	C26	C27	1.457(16)
Ir2	C21	2.091(12)	C27	C28	1.487(15)
N4	C11	1.381(14)	C22	C23	1.462(17)
N4	C13	1.454(16)	C22	C21	1.564(16)
N4	C9	1.348(14)	C31	C30	1.297(19)
N10	C30	1.393(14)	C31	N108	1.380(15)
N10	C33	1.445(15)	C33	C34	1.474(18)
N10	C29	1.361(14)	C34	C35	1.40(2)
C8	C7	1.500(19)	C34	C39	1.396(18)
C8	C1	1.353(19)	C35	C36	1.41(2)
C7	C6	1.507(17)	C36	C37	1.34(2)
C6	C5	1.542(16)	C37	C38	1.35(2)
C5	C4	1.378(17)	C38	C39	1.36(2)
C3	C2	1.505(18)	C29	N108	1.338(14)
C3	C4	1.493(17)	C32	N108	1.441(16)
C2	C1	1.503(17)	C28	C21	1.398(17)
C11	C10	1.306(18)	C9	N109	1.349(14)
C10	N109	1.363(14)	C12	N109	1.451(16)



F5. ábra: Az $[\text{IrCl}(\text{cod})(2,4,6\text{-triMeBnmim})]$, 7 aszimmetrikus egysége 50%-os valószínűségi szinten, számozási sémával

F5. táblázat: Az [IrCl(cod)(2,4,6-triMeBnmim)], **7** kötéstávolságai.

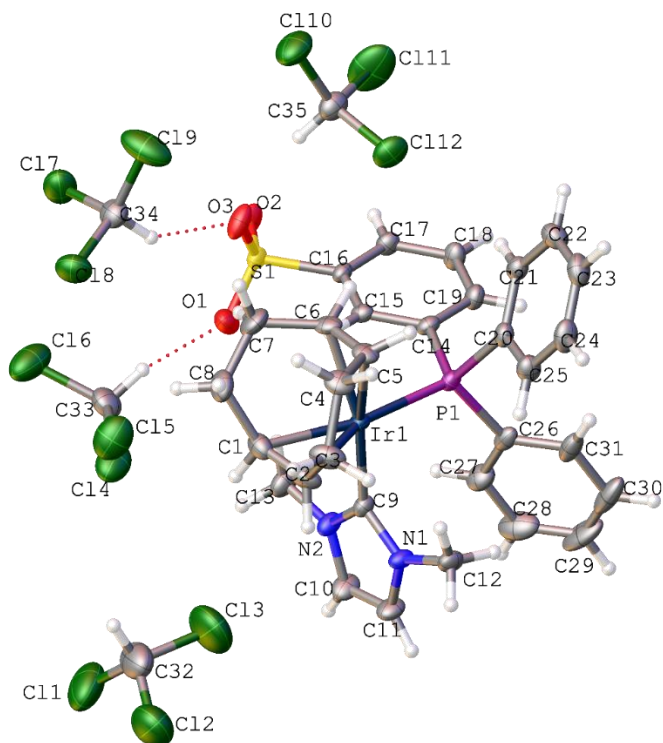
Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
Ir1	Cl1	2.3596 (10)	C19	C18	1.380 (6)
Ir1	C1	2.094 (4)	C19	C22	1.505 (6)
Ir1	C2	2.089 (4)	C18	C17	1.395 (7)
Ir1	C9	2.036 (4)	C17	C16	1.365 (7)
Ir1	C5	2.168 (4)	C17	C21	1.523 (7)
Ir1	C6	2.184 (4)	C16	C15	1.371 (7)
N1	C9	1.347 (4)	C15	C20	1.515 (7)
N1	C11	1.379 (5)	C1	C2	1.392 (7)
N1	C12	1.457 (5)	C1	C8	1.512 (7)
N2	C10	1.371 (5)	C2	C3	1.507 (7)
N2	C9	1.352 (5)	C3	C4	1.459 (8)
N2	C13	1.483 (5)	C4	C5	1.497 (7)
C10	C11	1.322 (5)	C5	C6	1.381 (7)
C14	C19	1.388 (6)	C6	C7	1.496 (7)
C14	C15	1.397 (5)	C7	C8	1.451 (7)
C14	C13	1.503 (5)			



F6. ábra: Az [IrCl(cod)(2,4,6-triMeBnmim)], **7** (lila) és az [IrCl(cod)(Bnmim)], **6** (fekete) szuperpozíciója

F6. táblázat: Az Ir-NHC-foszfin komplexek kristálytani adatai

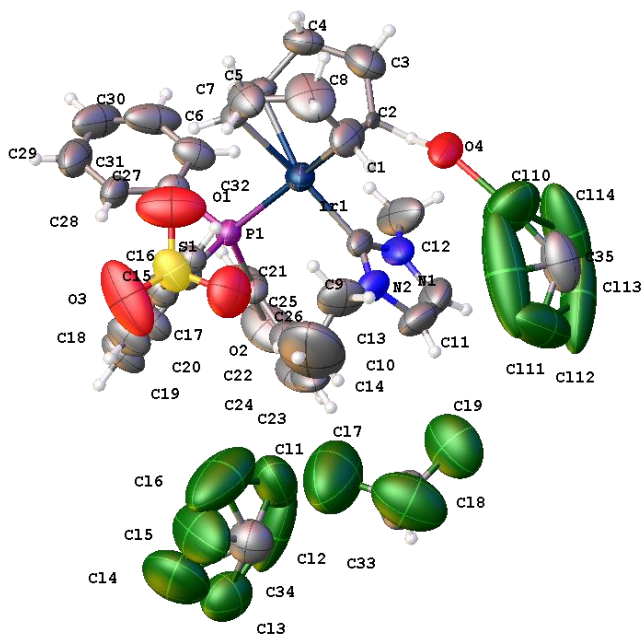
Identification code	(1b)	(2b)	(4b)	(6b)	(6a)
Empirical formula	C ₃₅ H ₃₈ Cl ₁₂ IrN ₂ O ₃ PS	C _{17.50} H ₁₈ Cl _{4.25} Ir _{0.50} NO ₂ P _{0.50} S _{0.50}	C ₃₆ H ₄₄ IrN ₂ O ₃ PS	C ₃₇ H ₃₈ IrN ₂ O ₃ PS	C ₃₇ H ₃₇ ClIrN ₂ P
Formula weight	1215.30	552.61	807.96	813.92	768.30
Temperature/K	150.15	293(2)	294.3	100.02	294.38
Crystal system	triclinic	triclinic	triclinic	monoclinic	triclinic
Space group	P-1	P-1	P-1	P2 ₁ /c	P-1
a/Å	12.0032(8)	10.2957(11)	10.2485(5)	13.4413(9)	10.066(5)
b/Å	13.7208(9)	10.7135(12)	10.8385(5)	12.5795(8)	12.585(6)
c/Å	15.3240(11)	20.585(2)	15.4999(7)	19.6220(12)	13.420(6)
α/°	73.375(3)	78.888(6)	87.389(2)	90	95.298(19)
β/°	75.282(3)	83.008(5)	80.999(2)	105.358(3)	95.34(2)
γ/°	82.029(3)	88.625(6)	82.715(2)	90	95.12(2)
Volume/Å ³	2333.0(3)	2207.4(5)	1686.19(14)	3199.3(4)	1677.3(13)
Z	2	4	2	4	2
ρ _{calc} /cm ³	1.730	1.663	1.591	1.690	1.521
μ/mm ⁻¹	3.664	3.660	4.106	4.329	4.135
F(000)	1196.0	1089.0	812.0	1624.0	764.0
Crystal size/mm ³	0.661 × 0.512 × 0.23	0.113×0.119×0.138	0.294 × 0.144 × 0.084	0.235 × 0.189 × 0.154	0.137 × 0.12 × 0.06
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection/°	4.524 to 50.478	2.34-26.11	4.498 to 52.782	4.512 to 52.786	4.7 to 51.988
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -16 ≤ k ≤ 16, -16 ≤ l ≤ 18	-12 ≤ h ≤ 12 -13 ≤ k ≤ 13 -25 ≤ l ≤ 25	-12 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 13, -19 ≤ l ≤ 19	-16 ≤ h ≤ 16, -15 ≤ k ≤ 15, -24 ≤ l ≤ 24	-12 ≤ h ≤ 12, -15 ≤ k ≤ 15, -16 ≤ l ≤ 16
Reflections collected	42552	142890	65226	35514	105326
Independent reflections	8330 [R _{int} = 0.0549, R _{sigma} = 0.0367]	7229 [R _{int} =0.1151]	6901 [R _{int} = 0.0437, R _{sigma} = 0.0214]	6531 [R _{int} = 0.0335, R _{sigma} = 0.0239]	6437 [R _{int} = 0.3186, R _{sigma} = 0.1632]
Data/restraints/parameters	8330/0/498	7229/0/526	6901/0/415	6531/0/407	6437/0/375
Goodness-of-fit on F ²	1.043	1.226	1.105	1.024	1.027
Final R indexes [I>=2σ(I)]	R ₁ = 0.0285, wR ₂ = 0.0642	R ₁ = 0.0978,	R ₁ = 0.0196, wR ₂ = 0.0443	R ₁ = 0.0172, wR ₂ = 0.0375	R ₁ = 0.1449, wR ₂ = 0.3123
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0321, wR ₂ = 0.0662	R ₁ = 0.1151 wR ₂ = 0.2203	R ₁ = 0.0226, wR ₂ = 0.0459	R ₁ = 0.0206, wR ₂ = 0.0393	R ₁ = 0.2783, wR ₂ = 0.4075
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	1.06/-0.97	3.07-1.76	0.81/-0.64	0.67/-0.65	3.58/-1.37



F7. ábra: Az $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{mmim})(\text{mtppps})] \times 4 \text{CHCl}_3$, **1b** aszimmetrikus egysége 50%-os valószínűségi szinten, számozási sémával

F7. táblázat: Az [Ir(cod)(mmim)(mtpms)] $\times$ 4 CHCl₃, **1b** kötéstávolságai

Atom Atom		Length/Å	Atom Atom		Length/Å
Ir1	P1	2.3152 (10)	N2	C13	1.457 (5)
Ir1	C5	2.213 (4)	N2	C10	1.387 (5)
Ir1	C6	2.196 (4)	C26	C27	1.386 (6)
Ir1	C9	2.031 (4)	C26	C31	1.399 (6)
Ir1	C2	2.189 (4)	C2	C3	1.504 (6)
Ir1	C1	2.204 (4)	C2	C1	1.395 (6)
P1	C26	1.831 (4)	C21	C22	1.395 (6)
P1	C14	1.826 (4)	C21	C20	1.388 (6)
P1	C20	1.820 (4)	C27	C28	1.390 (6)
Cl2	C32	1.735 (8)	C4	C3	1.534 (6)
S1	O2	1.441 (3)	C14	C15	1.386 (5)
S1	O3	1.450 (3)	C14	C19	1.395 (5)
S1	O1	1.438 (3)	C25	C24	1.379 (6)
S1	C16	1.777 (4)	C25	C20	1.403 (6)
Cl3	C32	1.734 (6)	C15	C16	1.398 (5)
Cl8	C34	1.754 (5)	C23	C24	1.376 (7)
Cl7	C34	1.761 (5)	C23	C22	1.380 (6)
Cl9	C34	1.740 (5)	C8	C1	1.521 (6)
Cl10	C35	1.749 (5)	C8	C7	1.531 (7)
Cl11	C35	1.728 (5)	C30	C29	1.354 (9)
Cl12	C35	1.756 (4)	C30	C31	1.392 (6)
Cl1	C32	1.753 (7)	C29	C28	1.383 (9)
C5	C6	1.393 (6)	C17	C18	1.394 (6)
C5	C4	1.511 (5)	C17	C16	1.377 (5)
C6	C7	1.504 (6)	C33	Cl4	1.746 (5)
N1	C9	1.353 (5)	C33	Cl5	1.742 (5)
N1	C12	1.465 (5)	C33	Cl6	1.768 (5)
N1	C11	1.381 (5)	C18	C19	1.383 (6)
C9	N2	1.352 (5)	C11	C10	1.343 (6)



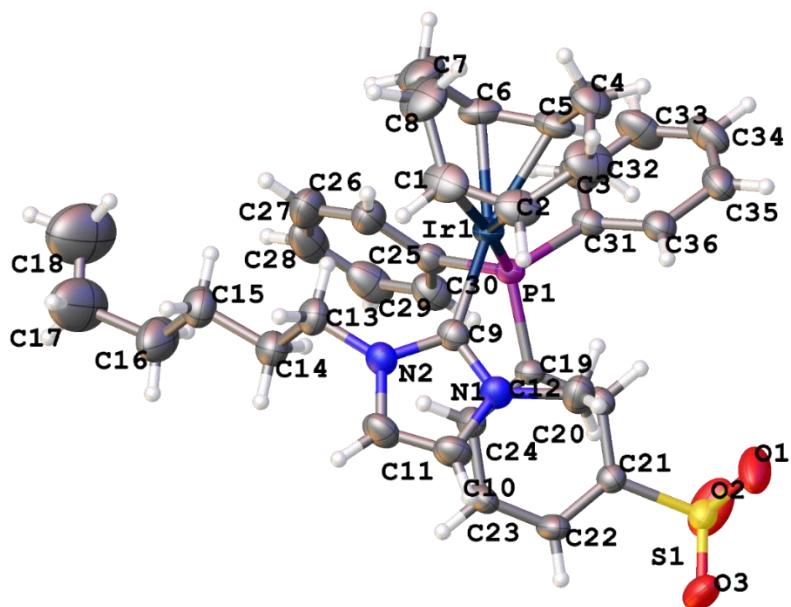
F8. ábra: Az $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{emim})(\text{mtppps})]$, **2b** aszimmetrikus egysége 50%-os valószínűségi szinten, számozási sémával

F8. táblázat: Az $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{emim})(\text{mtppps})]$, **2b** kötéstávolságai.

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
Ir1	P1	2.316(3)	C18	C19	1.40(2)
Ir1	C6	2.184(12)	C27	C32	1.357(18)
Ir1	C9	2.037(11)	C27	C28	1.378(18)
Ir1	C5	2.202(12)	C32	C31	1.42(2)
Ir1	C1	2.184(14)	Cl12	C35	1.63(3)
Ir1	C2	2.207(10)	Cl12	Cl13	2.16(4)
P1	C15	1.814(11)	Cl12	Cl11	1.41(5)
P1	C21	1.846(11)	Cl10	Cl14	2.18(4)
P1	C27	1.849(12)	Cl10	C35	1.67(3)
S1	C17	1.779(14)	Cl10	Cl11	1.66(6)
S1	O1	1.436(15)	Cl10	O4	2.10(2)
S1	O2	1.419(14)	C4	C3	1.48(2)
S1	O3	1.384(14)	C28	C29	1.38(2)
Cl9	C33	1.76(3)	C1	C2	1.25(2)
Cl8	C33	1.77(3)	C1	C8	1.48(2)
C16	C15	1.387(16)	Cl7	C33	1.71(3)
C16	C17	1.386(16)	C2	C3	1.62(2)
C15	C20	1.399(17)	C26	C25	1.44(3)

F8. táblázat: Az [Ir(cod)(emim)(mtpms)], **2b** kötéstávolságai.

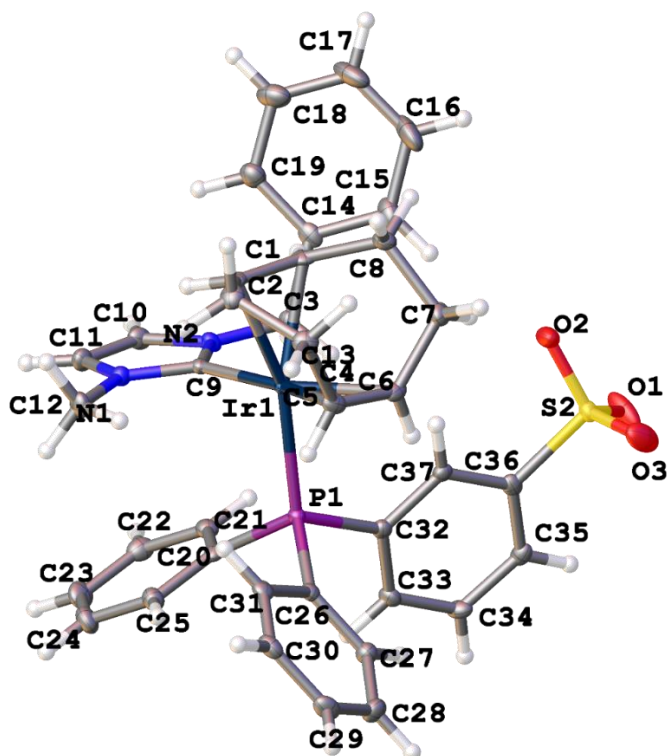
Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
C6	C5	1.383(19)	Cl14	C35	1.69(3)
C6	C7	1.48(2)	Cl14	Cl13	1.60(5)
C9	N1	1.328(18)	C10	C11	1.29(3)
C9	N2	1.363(18)	C30	C29	1.43(3)
N1	C12	1.48(3)	C30	C31	1.30(3)
N1	C11	1.36(2)	C22	C23	1.38(2)
C21	C26	1.36(2)	C7	C8	1.49(3)
C21	C22	1.379(19)	Cl5	Cl6	1.36(4)
Cl1	Cl6	1.96(4)	Cl5	C34	1.58(3)
Cl1	C34	1.69(3)	Cl5	Cl4	1.72(3)
Cl1	Cl2	1.24(4)	C23	C24	1.29(3)
C17	C18	1.36(2)	C13	C14	1.36(4)
C5	C4	1.488(19)	C24	C25	1.37(4)
C20	C19	1.36(2)	Cl6	C34	1.71(3)
Cl3	C34	1.77(3)	C35	Cl13	1.60(3)
Cl3	Cl2	1.94(4)	C35	Cl11	1.54(3)
Cl3	Cl4	1.55(3)	C34	Cl2	1.60(3)
N2	C10	1.38(2)	C34	Cl4	1.88(3)
N2	C13	1.47(2)			



F9. ábra: Az $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{hexmim})(\text{mtppps})]$, **4b** aszimmetrikus egysége 50%-os valószínűségi szinten, számozási sémával

F9. táblázat: Az [Ir(cod)(hexmim)(mtpms)], **4b** kötéstávolságai

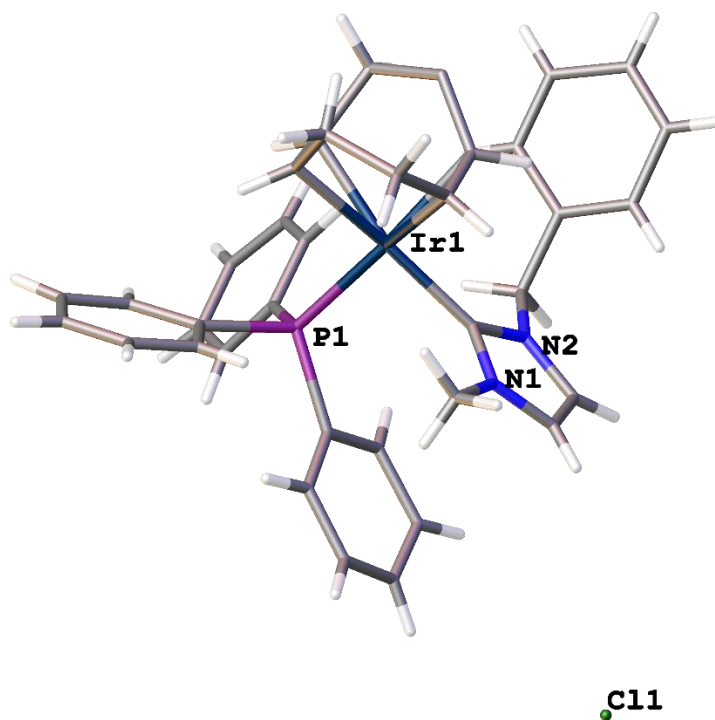
Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
C2	C1	1.373 (5)	C34	C35	1.364 (5)
C2	C3	1.501 (5)	C33	C32	1.388 (4)
C2	Ir1	2.191 (3)	C24	C23	1.374 (4)
C1	C8	1.524 (5)	C24	C19	1.394 (3)
C1	Ir1	2.210 (3)	C23	C22	1.383 (4)
C8	C7	1.519 (6)	C22	C21	1.378 (4)
C7	C6	1.504 (5)	C21	C20	1.387 (3)
C6	C5	1.378 (5)	C21	S1	1.785 (2)
C6	Ir1	2.189 (3)	C20	C19	1.388 (3)
C5	C4	1.510 (5)	C25	C26	1.388 (4)
C5	Ir1	2.220 (3)	C25	C30	1.387 (4)
C4	C3	1.515 (5)	C25	P1	1.822 (3)
C11	C10	1.328 (4)	C26	C27	1.382 (5)
C11	N2	1.385 (4)	C27	C28	1.365 (6)
C10	N1	1.385 (3)	C28	C29	1.364 (6)
C12	N1	1.457 (4)	C29	C30	1.393 (5)
C13	C14	1.506 (4)	C19	P1	1.832 (2)
C13	N2	1.461 (4)	C35	C36	1.387 (4)
C14	C15	1.517 (4)	C9	N2	1.356 (3)
C15	C16	1.502 (5)	C9	N1	1.343 (3)
C16	C17	1.550 (7)	C9	Ir1	2.047 (3)
C17	C18	1.369 (8)	O1	S1	1.422 (2)
C31	C32	1.385 (4)	O2	S1	1.424 (3)
C31	C36	1.392 (4)	O3	S1	1.439 (2)
C31	P1	1.823 (3)	P1	Ir1	2.3133 (6)
C34	C33	1.366 (5)			



F10. ábra: Az $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{Bnmim})(\text{mtppps})]$, **6b** aszimmetrikus egysége 50%-os valószínűségi szinten, számozási sémával

F10. táblázat: Az [Ir(cod)(Bnmim)(mtppps)], **6b** kötéstávolságai

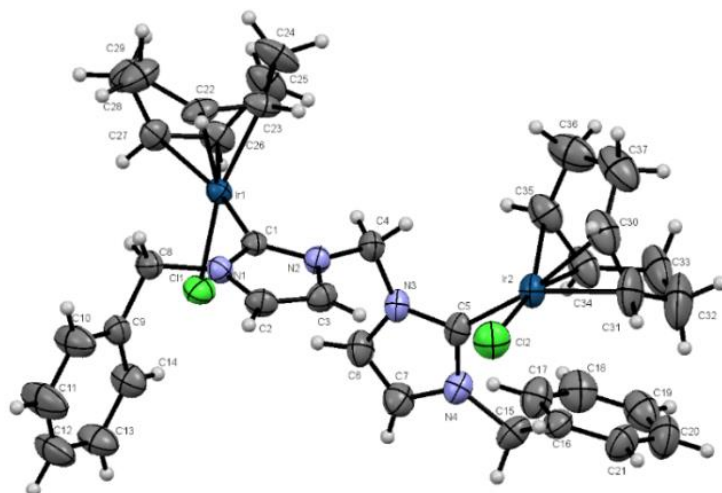
Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
Ir1	C5	2.216 (2)	C14	C15	1.389 (3)
Ir1	C2	2.199 (2)	C19	C18	1.386 (4)
Ir1	C1	2.207 (2)	C18	C17	1.376 (4)
Ir1	C6	2.205 (2)	C17	C16	1.373 (5)
Ir1	C9	2.041 (2)	C16	C15	1.392 (4)
Ir1	P1	2.3179 (6)	C32	C33	1.397 (3)
S2	O1	1.442 (2)	C32	C37	1.392 (3)
S2	O2	1.4484 (19)	C32	P1	1.824 (2)
S2	O3	1.438 (2)	C33	C34	1.392 (3)
S2	C36	1.786 (2)	C34	C35	1.391 (3)
N1	C10	1.382 (3)	C35	C36	1.388 (3)
N1	C12	1.461 (3)	C36	C37	1.387 (3)
N1	C9	1.350 (3)	C27	C28	1.387 (3)
N2	C11	1.391 (3)	C27	C26	1.396 (3)
N2	C13	1.466 (3)	C28	C29	1.384 (4)
N2	C9	1.350 (3)	C29	C30	1.392 (4)
C5	C4	1.514 (3)	C30	C31	1.385 (3)
C5	C6	1.386 (3)	C31	C26	1.396 (3)
C4	C3	1.531 (3)	C25	C20	1.398 (3)
C3	C2	1.499 (3)	C25	C24	1.387 (3)
C2	C1	1.394 (3)	C20	P1	1.826 (2)
C1	C8	1.514 (3)	C20	C21	1.391 (3)
C8	C7	1.543 (3)	C26	P1	1.832 (2)
C7	C6	1.510 (3)	C24	C23	1.382 (4)
C10	C11	1.344 (3)	C23	C22	1.385 (4)
C13	C14	1.511 (3)	C22	C21	1.389 (3)
C14	C19	1.394 (4)			



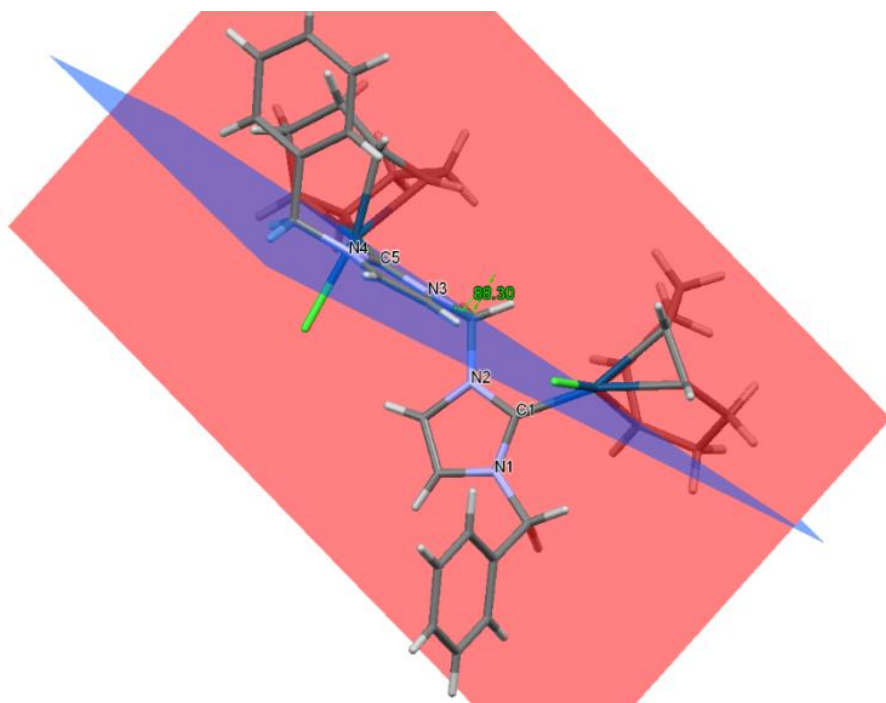
F11. ábra: Az $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{Bnmim})(\text{PPh}_3)]$, **6a** molekulaszerkezete

F11. táblázat: Az $[\{\text{IrCl}(\text{cod})\}_2(\mu^2\text{-L1})]$, **8** és $[\{\text{IrCl}(\text{cod})\}_2(\mu^2\text{-L2})]$, **9** komplexek kristálytani adatai

Ir-complex	(8)	(9)
Empirical formula	C ₃₇ H ₄₄ Cl ₂ Ir ₂ N ₄	C ₅₅ H ₆₈ Cl ₂ Ir ₂ N ₄
Formula weight	1000.06	1240.43
Temperature/K	295.15	99.98
Crystal system	monoclinic	monoclinic
Space group	C2/c	P2 ₁ /n
Colour, shape	yellow, block	yellow, prism
a/Å	23.8622(8)	11.6202(12)
b/Å	13.0945(4)	14.7547(14)
c/Å	24.9173(12)	29.236(3)
$\alpha/^\circ$	90	90
$\beta/^\circ$	113.4350(10)	98.844(4)
$\gamma/^\circ$	90	90
Volume/Å ³	7143.5(5)	4952.9(9)
Z	8	4
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}/\text{cm}^3$	1.860	1.663
μ/mm^{-1}	7.625	5.517
<i>F</i> (000)	3856.0	2456.0
Crystal size/mm ³	0.281 × 0.264 × 0.104	0.048 × 0.134 × 0.312
Radiation	MoK α (λ = 0.71073)	MoK α (λ = 0.71073)
2 Θ range for data collection/ $^\circ$	4.352 to 52.79	4.496 to 51.512
Index ranges	$-29 \leq h \leq 29$,	$-14 \leq h \leq 14$,
	$-16 \leq k \leq 16$,	$0 \leq k \leq 17$,
	$-29 \leq l \leq 31$	$0 \leq l \leq 35$
Reflections collected	57615	9412
Independent reflections	7292 [<i>R</i> _{int} = 0.0410,	9412
	<i>R</i> _{sigma} = 0.0252]	[<i>R</i> _{sigma} = 0.0502]
Data/restraints/parameters	7292/0/407	9412/1128/576
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.068	1.357
Final <i>R</i> indexes [<i>I</i> >= 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0209, <i>wR</i> ₂ = 0.0451	<i>R</i> ₁ = 0.0988, <i>wR</i> ₂ = 0.2365
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> ₁ = 0.0281, <i>wR</i> ₂ = 0.0498	<i>R</i> ₁ = 0.1196, <i>wR</i> ₂ = 0.2461
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.72/−1.00	3.71/−4.11
CCDC	2117347	2117348



F12. ábra: Az $[\{\text{IrCl}(\text{cod})\}_2(\mu^2\text{-L1})]$, **8** molekulaszerkezete 50%-os valószínűségi szinten, számozási sémával.



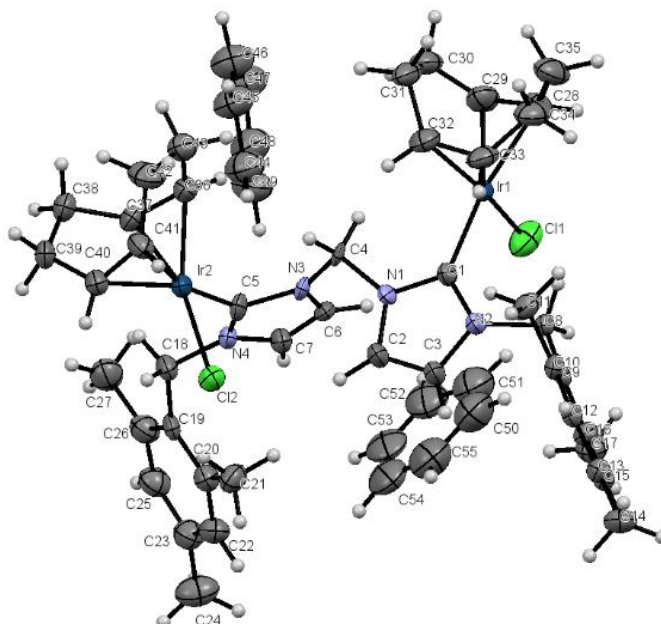
F13. ábra: Az imidazol síkok által bezárt szögek az $[\{\text{IrCl}(\text{cod})\}_2(\mu^2\text{-L1})]$, **8**-ben

F12. táblázat: Kötéstávolságok az $[\{\text{IrCl}(\text{cod})\}_2(\mu^2\text{-L1})]$, **8**-ban.

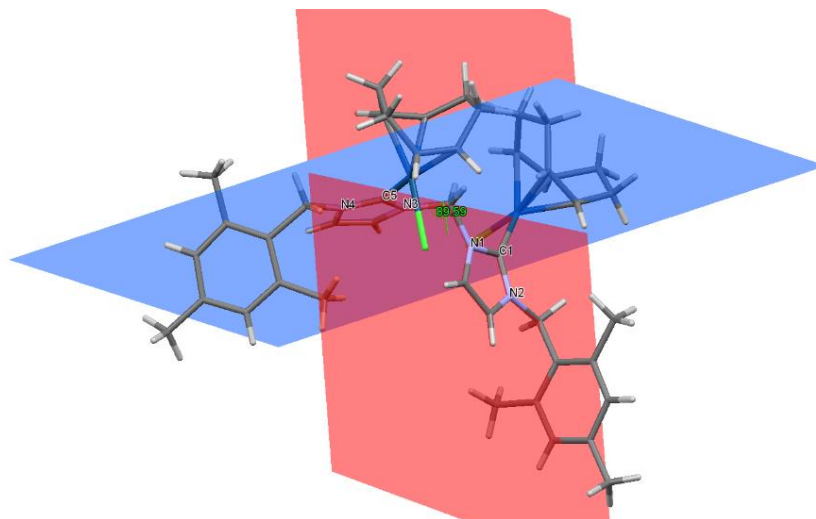
Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
Ir1	Cl1	2.3627(9)	C16	C21	1.375(6)
Ir1	C23	2.099(4)	C16	C17	1.376(6)
Ir1	C22	2.104(4)	C21	C20	1.389(7)
Ir1	C27	2.198(3)	C20	C19	1.367(7)
Ir1	C1	2.017(3)	C19	C18	1.369(7)
Ir1	C26	2.175(3)	C18	C17	1.372(6)
Ir2	Cl2	2.3676(10)	C7	C6	1.329(6)
Ir2	C5	2.022(4)	C31	C30	1.381(7)
Ir2	C31	2.167(4)	C31	C32	1.508(8)
Ir2	C30	2.202(4)	C30	C37	1.509(8)
Ir2	C35	2.090(4)	C37	C36	1.530(8)
Ir2	C34	2.119(4)	C36	C35	1.504(7)
N3	C4	1.446(5)	C35	C34	1.421(6)
N3	C5	1.354(4)	C34	C33	1.515(7)
N3	C6	1.390(5)	C33	C32	1.517(9)
N4	C5	1.362(5)	C9	C10	1.372(5)
N4	C15	1.462(5)	C9	C14	1.376(5)
N4	C7	1.387(5)	C9	C8	1.499(5)
C23	C22	1.408(6)	C10	C11	1.378(6)
C23	C24	1.526(6)	C11	C12	1.363(7)
C22	C29	1.503(6)	C12	C13	1.377(7)
C29	C28	1.508(6)	C13	C14	1.382(6)
C28	C27	1.520(6)	C3	C2	1.328(5)
C27	C26	1.381(6)	C3	N2	1.386(4)
C25	C24	1.505(6)	C2	N1	1.384(4)
C25	C26	1.494(6)	C1	N2	1.361(4)
C4	N2	1.450(4)	C1	N1	1.356(4)
C15	C16	1.508(6)	C8	N1	1.459(5)

F13. táblázat: Gyenge kölcsönhatások az $[\{\text{IrCl}(\text{cod})\}_2(\mu^2\text{-L1})]$, **8**-ben

D—H $\cdots$ A	D—H	H $\cdots$ A	D $\cdots$ A	D—H $\cdots$ A	Symmetry codes
C3—H3 $\cdots$ Cl2	0.9300	2.7700	3.651(4)	158.00	
C6—H6 $\cdots$ Cl1	0.9300	2.7000	3.593(5)	162.00	
C17—H17 $\cdots$ N4	0.9300	2.6100	2.915(5)	100.00	



F14. ábra: Az $[\{\text{IrCl}(\text{cod})\}_2(\mu^2\text{-L2})]$, **9** molekulaszerkezete 50%-os valószínűségi szinten, számozási sémával



F15. ábra: Az imidazol síkok által bezárt szögek a $[\{\text{IrCl}(\text{cod})\}_2(\mu^2\text{-L2})]$, **9**-ben

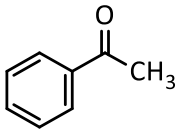
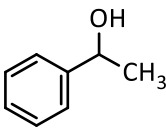
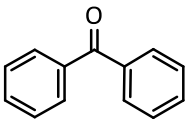
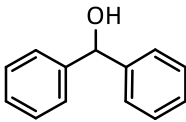
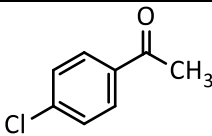
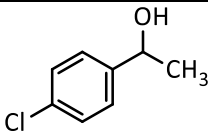
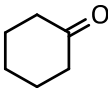
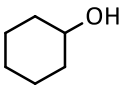
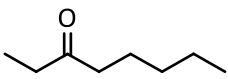
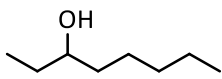
F14. táblázat: Kötéstávolságok az $[\{\text{IrCl}(\text{cod})\}_2(\mu^2\text{-L2})]$, 9-ben.

Atom Atom	Length/Å	Atom Atom	Length/Å
C10 C11	1.50(3)	C49 C44	1.31(4)
C10 C9	1.40(3)	C35 C28	1.54(4)
C10 C12	1.39(3)	C21 C20	1.50(3)
C4 N1	1.47(2)	C48 C47	1.36(4)
C4 N3	1.42(3)	C44 C45	1.41(4)
C6 C7	1.27(3)	C53 C52	1.33(5)
C6 N3	1.40(3)	C53 C54	1.39(5)
C16 C15	1.38(3)	C24 C23	1.50(3)
C16 C9	1.40(3)	C50 C51	1.36(5)
C16 C17	1.51(3)	C50 C55	1.39(5)
C43 C42	1.53(3)	C51 C52	1.41(5)
C43 C36	1.49(3)	C54 C55	1.35(5)
C42 C41	1.49(3)	C29 C28	1.36(3)
C19 C18	1.55(3)	C29 Ir1	2.16(2)
C19 C26	1.40(3)	C28 Ir1	2.17(2)
C19 C20	1.40(3)	C32 C33	1.40(3)
C7 N4	1.40(3)	C32 C31	1.53(3)
C5 N4	1.32(3)	C32 Ir1	2.12(2)
C5 N3	1.41(2)	C33 Ir1	2.05(2)
C5 Ir2	2.02(2)	C36 C37	1.44(3)
C27 C26	1.51(3)	C36 Ir2	2.09(2)
C8 C9	1.51(3)	C37 C38	1.52(3)
C8 N2	1.48(2)	C37 Ir2	2.10(2)
C2 C3	1.34(3)	C38 C39	1.49(3)
C2 N1	1.39(3)	C1 N1	1.35(2)
C34 C35	1.53(4)	C1 N2	1.34(3)
C34 C33	1.44(3)	C1 Ir1	2.02(2)
C30 C29	1.47(3)	C39 C40	1.48(3)
C30 C31	1.51(4)	C40 C41	1.37(3)
C18 N4	1.46(2)	C40 Ir2	2.17(2)
C15 C13	1.40(3)	C41 Ir2	2.20(2)
C22 C20	1.39(3)	C25 C23	1.38(3)
C22 C23	1.41(3)	C3 N2	1.37(3)
C26 C25	1.36(3)	C14 C13	1.51(3)
C46 C45	1.39(4)	C13 C12	1.39(3)
C46 C47	1.36(4)	Cl2 Ir2	2.346(5)
C49 C48	1.37(4)	Cl1 Ir1	2.330(6)

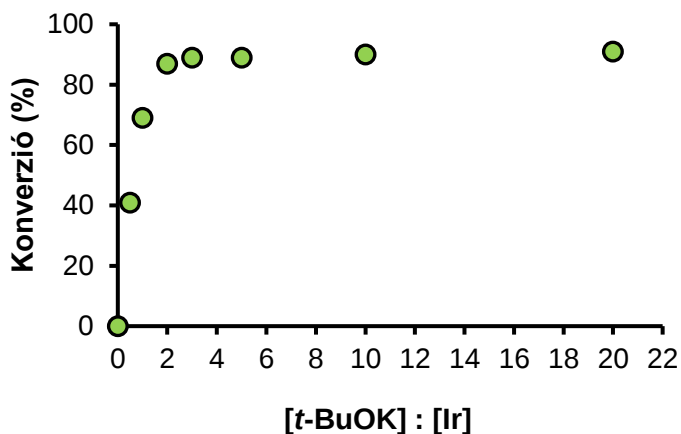
F15. táblázat: Gyenge kölcsönhatások a [$\{\text{IrCl}(\text{cod})\}_2(\mu^2\text{-L2})$], **9**-ben

D—H $\cdots$ A	D—H	H $\cdots$ A	D $\cdots$ A	D—H $\cdots$ A	Symmetry codes
C2—H2 $\cdots$ Cl2	0.9500	2.8000	3.62(2)	145.00	
C3—H3 $\cdots$ Cl2	0.9500	2.7500	3.54(2)	141.00	1-x,1-y,1-z
C27—H27C $\cdots$ Cl1	0.9800	2.8100	3.57(3)	135.00	1/2-x,-1/2+y,1/2-z

F16. táblázat: Ketonok transzfer hidrogénezése különböző katalizátorokkal

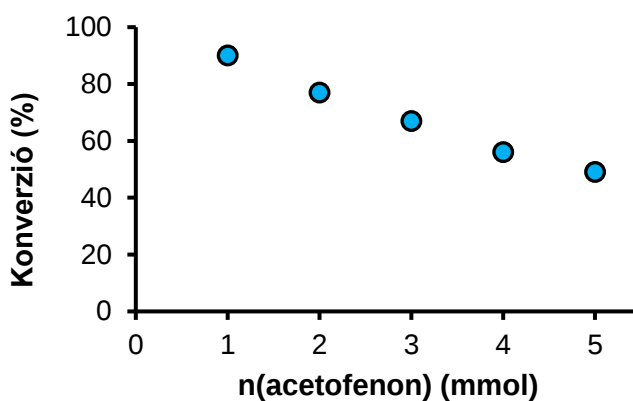
Sor	Szubsztrátum	Termék	Katalizátor	Konverzió (%)
1.			2	87
			3	88
			6	91
			2a	89
			2b	90
			6b	93
2.			2	86
			3	84
			2a	91
			2b	90
3.			2	94
			3	91
			2a	92
			2b	93
4.			2	92
			3	84
			2a	99
			2b	100
5.			2	27
			3	24
			2a	63
			2b	53

n (kat.) = 0,01 mmol, n (keton) = 1,0 mmol, n (t-BuOK) = 0,05 mmol, T = 80 °C,
 t = 30 min, V (2-PrOH) = 1 ml; $[S]/[C]/[B]$ = 100/1/5



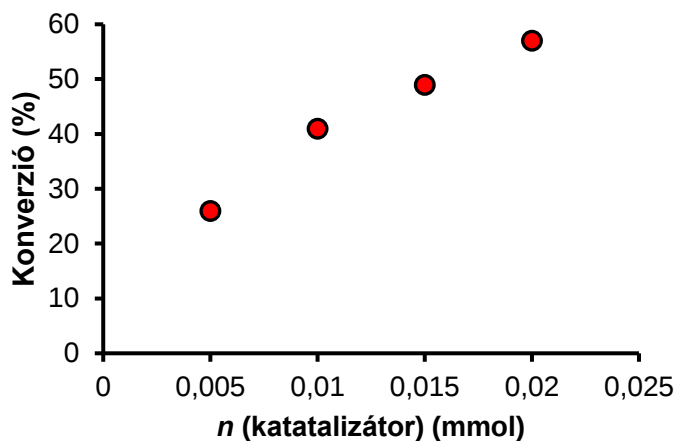
F16. ábra: Bázishatás az acetofenon transzfer hidrogénezésében.

$n([\text{Ir}(\text{cod})(\text{emim})(\text{mtppps})], \mathbf{2b}) = 0,01 \text{ mmol}$, $n(\text{acetofenon}) = 1 \text{ mmol}$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 1 \text{ h}$,
 $V(2\text{-PrOH}) = 1 \text{ ml}$; $[\text{S}]/[\text{C}] = 100/1$



F17. ábra: A szubsztrátum koncentráció növelésének hatása az acetofenon transzfer hidrogénezésére

$n([\text{Ir}(\text{cod})(\text{emim})(\text{mtppps})], \mathbf{2b}) = 0,01 \text{ mmol}$, $n(t\text{-BuOK}) = 0,05 \text{ mmol}$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$,
 $t = 30 \text{ min}$, $V(2\text{-PrOH}) = 1 \text{ ml}$; $[\text{S}]/[\text{C}] = 100\text{-}500$



F18. ábra: A növekvő katalizátor mennyiségének hatása az acetofenon transzfer hidrogénezésére.

kat. = ([Ir(cod)(emim)(mtpms)], **2b**), $n(\text{acetofenon}) = 5 \text{ mmol}$, $n(t\text{-BuOK}) = 0,1 \text{ mmol}$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 30 \text{ min}$, $V(2\text{-PrOH}) = 1 \text{ ml}$; $[S]/[C] = 250\text{-}1000$