



Vízoldható Ru(II)-foszfin komplexek előállítása, heterogenizálása és katalitikus alkalmazásai

Egyetemi doktori (PhD) értekezés

Bolyog-Nagy Evelin

okleveles vegyész (MSc)

Témavezető: Dr. Kathó Ágnes tudományos főmunkatárs

DEBRECENI EGYETEM

Természettudományi és Informatikai Doktori Tanács

Kémia Tudományok Doktori Iskola

Debrecen, 2019

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

Nyilatkozom arról, hogy a tézisekben leírt eredmények nem képezik más PhD disszertáció részét.

Debrecen, 2019. november 4.

a jelölt aláírása

Tanúsítom, hogy Bolyog-Nagy Evelin doktorjelölt 2014-2017 között a fent megnevezett Doktori Iskola Reakciókinetika és katalízis (K/I) 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, 2019. november 4.

a témavezető aláírása

Vízoldható Ru(II)-foszfin komplexek előállítása, heterogenizálása és katalitikus alkalmazásai

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

Írta: **Bolyog-Nagy Evelin**, okleveles vegyész

Készült a Debreceni Egyetem Kémia Doktori Iskolája

Reakciókinetika és katalízis programja (K/1) programja keretében

Témavezető: Dr. Kathó Ágnes, tudományos főmunkatárs

A doktori szigorlati bizottság:

elnök: Dr. Bazsa György, professzor emeritus

tagok: Dr. Zsigmond Ágnes, egyetemi docens

Dr. Buglyó Péter, egyetemi docens

A doktori szigorlat időpontja: 2017. június 8.

Az értekezés bírálói:

Dr.

Dr.

A bírálóbizottság:

elnök: Dr.

tagok: Dr.

Dr.

Dr.

Dr.

Az értekezés védésének időpontja:

Köszönetnyilvánítás

Végtelen hálával tartozom témavezetőmnek, *Dr. Kathó Ágnes* tudományos főmunkatársnak munkámhoz nyújtott segítségével, célirányos útmutatásáért és bátorításáért. Külön köszönöm az évek során irányomba tanúsított türelmét, megértését és hogy dolgozatom összeállításában a segítségemre volt.

Hálás köszönettel tartozom *Dr. Udvardy Antal* egyetemi adjunktusnak, aki nélkülözhetetlen szakmai tanácsaival, önzetlen támogatásával alapvetően hozzájárult szakmai fejlődésemhez és sikeres munkámhoz. Külön köszönet illeti a röntgendiffrakciós adatok kiértékelésében nyújtott kulcsfontosságú segítségéért.

Tisztelettel köszönöm *Dr. Bazsa György* professor emeritusnak, hogy munkámat végig figyelemmel kísérte, hasznos tanácsokkal látott el és szíven viselte az értekezés elkészülését.

Köszönöm *Dr. Béneyi Attila* egyetemi docensnek a röntgenkrisztallográfiai mérésekben nyújtott segítségét. Továbbá köszönet illeti *Dr. Kiss Attila* egyetemi adjunktust az elemanalízis mérések, *Dr. Baranyai Edina* egyetemi adjunktust az ICP-OES mérések és *Dr. Nagy Tibor* egyetemi adjunktust pedig az ESI-MS mérések során nyújtott szakmai segítségéért.

Nem utolsó sorban szeretnék köszönetet mondani *szüleimnek*, akik lehetővé tették, hogy tovább tanulhassak és megtanították, hogy mindig fejezzem be, amit elkezdtem. Köszönöm *férjemnek*, aki végig támogatott és mellettem volt. És köszönöm *Marozsán Natáliának*, hogy a tanszéken töltött évek alatt megismerhettem és barátomnak mondhatom.

Köszönet illeti az OTKA-NKFIH K101372; a GINOP-2.3.2-15-2016-00008 és a TAMOP-4.2.2.C-11/1/KONV-2012-0010 azonosítószerű pályázatokat kutatásaink anyagi támogatásáért.

Tartalomjegyzék

1.	BEVEZETÉS ÉS CÉLKITŰZÉSEK	1
2.	IRODALMI ELŐZMÉNYEK	3
2.1	Vízoldható tercier foszfinok és Ru(II)-komplexei	3
2.2	Allil-alkoholok redox izomerizációja félszendvics Ru(II)-komplexekkel	7
2.3	Nitrilek hidratálása átmenetifém komplexekkel	11
2.4	Komplexek rögzítése szilárd hordozókhoz	14
2.5	Oxovegyületek redukciója	16
3.	CÉLKITŰZÉS	24
4.	KÍSÉRLETI ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK	25
4.1	Felhasznált anyagok, vegyszerek	25
4.2	1,3,5-triaza-7-foszfaadamantán N-alkilezése	26
4.3	Vízoldható tercier foszfinok Ru(II)-komplexeinek előállítása	27
4.3.1	$[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$	27
4.3.2	$[\text{Ru}(\eta^2\text{-O}_2\text{CO})(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ (5)	28
4.3.3	$[\text{Ru}(\eta^2\text{-O}_2\text{CO})(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta-Bn})]$ (6)	29
4.3.4	$[\text{Ru}(\eta^2\text{-O}_2\text{CO})(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{mtpms-Na})]$ (7)	30
4.4	Rögzített ligandumok és katalizátorok előállítása	30
4.4.1	A pta rögzítése Merrifield gyantán	30
4.4.2	Merrifield gyantán rögzített pta reakciója $[\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\}_2]$ kétmagvú komplexszel	31
4.5	Ru(II)-komplexek és ligandumok azonosításához használt módszerek, műszerek	31
4.6	Katalitikus kísérletek kivitelezése	33
4.6.1	Nitrilek hidratálása	33
4.6.2	Okt-1-én-3-ol redox izomerizációja homogén és szilárd hordozón rögzített Ru(II)-foszfaurotropin komplexekkel	33
4.6.3	Oxovegyületek redukciója 2-propanolról történő hidrogénátviteli reakcióban	34
5.	EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK	35
5.1	1,3,5-triaza-7-foszfaadamantán N-alkilezett származékainak és a $[\text{Ru}(\eta^2\text{-O}_2\text{CO})(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ komplexnek az előállítása, valamint jellemzése	35
5.1.1	N-alkilezett pta-származékok	35
5.1.2	Az 1,3,5-triaza-7-foszfa-adamantán (pta) rögzítése Merrifield gyantához és annak felhasználása félszendvics Ru(II)-komplex kialakítására	37
5.1.3	$[\text{Ru}(\eta^2\text{-O}_2\text{CO})(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ előállítása, valamint jellemzése	39
5.2	Katalitikus reakciók	43
5.2.1	Nitrilek hidratálása Ru (II)-komplexekkel	43
5.2.2	Allil-alkoholok átalakítása homogén és szilárd hordozón rögzített Ru(II)-foszfaurotropin komplexekkel	51
5.2.3	Oxovegyületek redukciója 2-propanolról történő hidrogénátviteli reakcióban	60
6.	ÖSSZEFOGLALÁS	67
7.	SUMMARY	73
8.	IRODALOMJEGYZÉK	78

Az értekezésben előforduló rövidítések magyarázata

Bn: benzil

C₁₀H₁₄: *p*-cimol (1-metil-4-izopropilbenzol)

dmsO: dimetil-szulfoxid

ESI-MS: tömegspektrométerhez kapcsolt elektropray ionizáció

FT-IR: Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia

ICP-OES: induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrometria

(mtpms-Na): 3-difenilfoszfinobenzolszulfonsav nátrium-sója

NMR: mágneses magrezonancia spektroszkópia

PPh₃: trifenil-foszfin

pta: 1,3,5-triaza-7-foszfatriciklo-[3.3.1.1]dekán

pta-Bn: 1-benzil-1-azonia-3,5-diaza-7-foszfatriciklo-[3.3.1.1]dekán

pta-Me: 1-metil-1-azonia-3,5-diaza-7-foszfatriciklo-[3.3.1.1]dekán

TOF: a szubsztrátum azon moljainak száma, amelyet 1 mol katalizátor 1 óra alatt átalakít (h⁻¹)

UV-VIS: ultraibolya-látható spektroszkópia

1. Bevezetés és célkitűzések

A zöld kémia alapelvei közt szerepel, hogy a környezetszennyező, szerves oldószerek helyett használjunk alternatívákat (pl. víz), a sztöchiometrikus reakciókat pedig váltsuk fel katalitikus folyamatokkal. A homogén katalizátorok tulajdonságai sok tekintetben kedvezőbbek a heterogén változatokénál, de elkülönítésük, ismételt felhasználásuk általában nehézkes. Megoldást jelenthet akár a katalizátorok szilárd hordozóhoz rögzítése, akár a kétfázisú katalízis használata.

A vizes-szerves kétfázisú katalízishez napjainkban egyre több kutatócsoport alkalmazza az 1,3,5-triaza-7-foszfá-adamantán (pta). A vízőldékonyságon túl a ligandumnak az a tulajdonsága is kedvező (pl. a szilárd fázishoz való rögzítéshez), hogy egyik nitrogénje alkilezhető.

Legszelesebb körben a Ru(II)-pta komplexek katalitikus sajátosságait kutatják, de más felhasználási területen is ismertté vált ez a vegyületcsalád: a $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ (RAPTA-C néven) már a klinikai kipróbálás alatt lévő rákellenes hatású szer. Éppen a várható terápiás alkalmazás miatt jelentőséget kap a komplex minden, akár *in vitro* körülmények közötti reakciója is. Utóbbiak közül említésre méltó, hogy katalizálja pl. a nitrilek hidratálását. Ugyanezen reakcióban hatékony a legrégebben ismert Ru(II)-pta komplex, a *transz*- $[\text{RuCl}_2(\text{pta})_4]$ is. A nitrilek vízaddíciója ipari jelentőségű folyamat, ezért új katalizátorok kifejlesztése vagy a már ismert eljárások jobbítása, egyszerűsítése akár a laboratóriumi kereteken túli eredményeket hozhat.

A pta az ugyancsak vízőldható $\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_3$ foszfinból állítható elő, és az utóbbival képzett $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-arén})\text{P}]$ komplexek bázis jelenlétében elősegítik az allil-alkoholok telített ketonokká történő, vizes-szerves kétfázisú izomerizációját. Az aromás, monoszulfonált trifenilfoszfint (*mtpms*-Na) tartalmazó $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{mtpms-Na})]$ -ről pedig ismert, hogy katalizálja

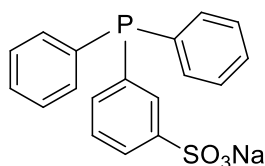
a ketonok redukcióját 2-propanolról KOH jelenlétében. Egyik folyamatot sem vizsgálták azonban olyan félszendvics Ru-komplexek jelenlétében, amelyben pta vagy származéka szerepel. Mindkét folyamatban pontosításokat igényelt a bázisok szerepe is.

Az itt vázolt területeken végeztem a doktori munkámat, melynek főbb célkitűzéseit az irodalmi előzményeket követő oldalon fogalmazom meg.

2. Irodalmi előzmények

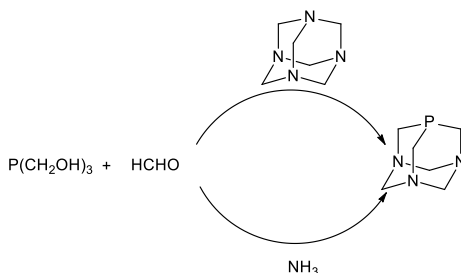
2.1 Vízoldható tercier foszfinok és Ru(II)-komplexeik

Az első vízoldható tercier foszfint Ahrland, Chatt és munkatársaik állították elő a trifenilfoszfin szulfonálásával^[1] a P(III) donor atomot tartalmazó ligandumok komplexképző sajátságainak vizsgálata céljával. Ez a ligandum a *meta*-helyzetben monoszubsztituált trifenilfoszfin, mely mtpms rövidítéssel ismert a szakirodalomban és vízoldhatóságát a szulfonát funkciós csoport tette lehetővé (1. ábra).



1. ábra: A monoszulfonált trifenilfoszfin Na-sója (mtpms-Na)

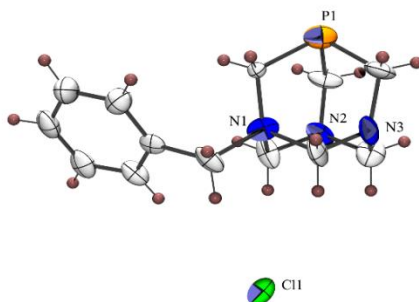
Ismertek olyan ligandumok is, mely poláris vagy ionos szubsztituens bevitele nélkül is vízoldhatóak, ezek egyik képviselője az 1,3,5-triaza-7-foszfaadamantán (pta). A pta-t manapság gyakran alkalmazzák a fémorganikus- és organokatalízisben. A ligandumot először Daigle és munkatársai állították elő és alkalmazták származékaival együtt égésgátló polimerek adalékanyagaként^[2]. Az alifás foszfinok tulajdonságaival is rendelkező foszfint egyszerűen előállíthatjuk a trisz-hidroximetil-foszfin, formaldehid és ammónia vizes oldatában lejátszódó kondenzációs reakciójával (2. ábra).



2. ábra: Az 1,3,5-triaza-7-foszfaadamantán (pta) előállítása

A pta ligandumhoz jutunk akkor is, ha az ammónia helyett hexametilén-tetramint (urotropin) adunk a formaldehydes trisz-hidroximetil-foszfin oldathoz. Nagyobb hozamot érhetünk el abban az esetben, ha a kereskedelemben is kapható és olcsóbb tetrakisz-hidroximetil-foszfónium-kloridból (THPC) nátronlúggal *in situ* reakcióban szabadítjuk fel a $P(CH_2OH)_3$ -t, és ezt reagáltatjuk az előbb említett reagensekkel^[3]. A foszfin analitikai tisztaságban nyerhető (~97%, szennyezője a pta-oxid), ha abszolút etanolból vagy acetonból kristályosítjuk át.

A vegyület egyik nitrogén atomja híg savas oldatban ($pH < 6,5$) protonálható, azonban a DE Fizikai Kémiai Tanszék munkatársai rámutattak arra, hogy mindhárom nitrogén atom kvaternelizálható, ha foszfint 16%-os HBr-dal reagáltatták^[4]. A foszfin készségesen reagál alkil-halogenidekkel acetonban vagy THF-ban reflux hőmérsékleten. Több, kationos pta származékot állítottak így elő, pl. a metil-jodiddal képzett sóját, (pta-Me)I-t már a pta-val egyidejűleg közölték^[2], később pedig ugyanezen kation triflát-anionnal képzett sóját is elkülönítették^[5]. Igazolták azt is, hogy metil-trifláttal való alkilezéskor a foszfin két nitrogén atomja is kvaternerizálódhat^[6]. Benzil-kloriddal acetonban reagáltatva reflux hőmérsékleten *N*-benzil származék (pta-Bn)Cl állítható elő, mely vegyület klorid ionnal képzett sójának a röntgenszerkezete a 3. ábrán látható^[7].



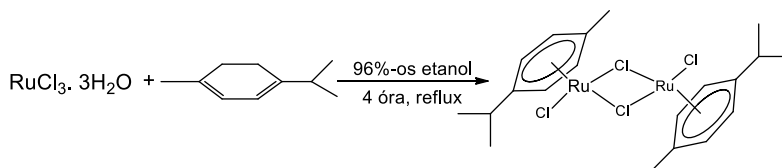
3. ábra: A (pta-Bn)Cl szerkezete

A DE Fizikai Kémiai Tanszék kutatói rámutattak arra, hogy a pta oldószermentes körülmények között is reagál az alkilező szerekkel^[8]. A pta alkilezett származékai levegőn stabilisak. Oxidálószerekkel szembeni stabilitásuk az alapvegyülethez képest nagyobb, így pl. nem állítható elő a megfelelő foszfinoxid H₂O₂-dal való reakcióban. Az ionos karakterük miatt vízben jól, de szerves oldószerben kevésbé oldódnak, mint a kiindulási pta.

Bár a pta régóta ismert, a fémorganikus katalízisben először Joó és munkatársai alkalmazták 1992-ben tanszékünkön^[9]. A kutatók a *transz*-[RuCl₂(pta)₄]-t állították elő RuCl₃·H₂O és hat pta reakciójában forró etanolos oldatban^[10]. Ezzel a komplexszel szelektíven hidrogéneztek a fahéjaldehidet fahéjalkohollá T=80°C-on, 5 M-os Na-formiát oldattal. Beszámoltak egy koordinatív telítetlen, három pta-t tartalmazó komplexről is, melyet *in situ* állítottak elő úgy, hogy a toluolban oldott [RuCl₂(PPh₃)₃]-t három ekvivalens pta-t tartalmazó vizes oldattal keverték. Az *in situ* katalizátort a *transz*-[RuCl₂(pta)₄] komplexnél aktívabbnak találták ugyan a fahéjaldehid szelektív redukciójában, de nem sikerült szilárd formában kinyerni.

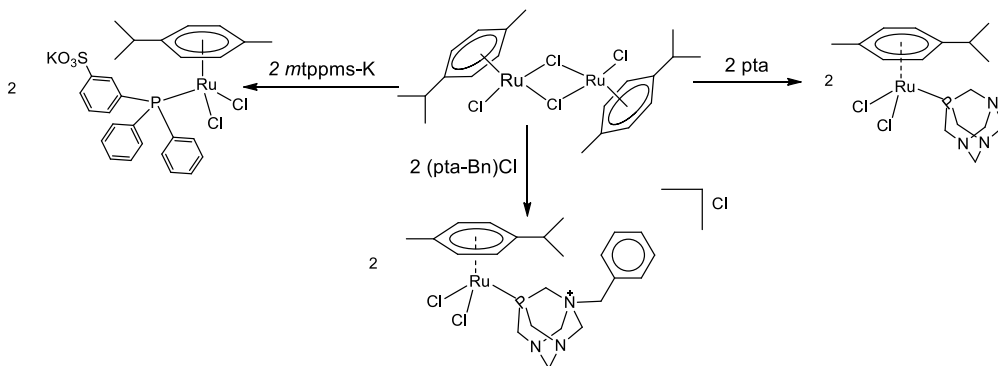
2012-ben azonban nemcsak a [RuCl₂(H₂O)(pta)₃]-t (a vegyület ³¹P-NMR spektrumában jelentkező triplet – dublett pár jól mutatja a három pta jelenlétét), de annak protonált ligandumot tartalmazó változatait, a *fac*- és a *mer*-[RuCl₃(pta-H)₃]Cl₂ vegyületeket is sikerült elkülöníteni, és meghatározni molekulaszervezetüket is^[4].

A félszendvics Ru(II)-komplexek gyakori kiindulóanyaga a [{RuCl₂(η⁶-C₁₀H₁₄)₂}]₂, mely az α-terpinén és a hidratált RuCl₃ etanolos oldatának forrarálásval jó hozammal előállítható (4. ábra):



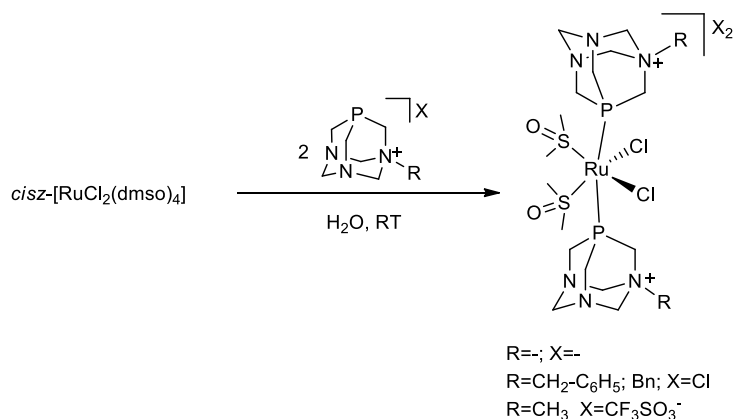
4. ábra: [{RuCl₂(η⁶-C₁₀H₁₄)₂}] előállítása

A Ru(II)-dimer és pta metanolos oldatának forralásakor $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ képződik^[11]. A $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta-Bn})]\text{Cl}$ keletkezik a dimer és (pta-Bn)Cl metanolos oldatában, melynek molekulaszervezetét a Fizikai Kémiai Tanszék kutatói határozták meg^[12]. Ismert a $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{mtppms-K})]$ vegyület is, melyet a $[\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\}_2]$ és monoszulfonált trifenilfoszfin (mtppms-K) metanolos oldatból izolálták. A vegyület molekulaszervezete is ismert^[13] (5. ábra).



5. ábra: Vízoldható foszfit tartalmazó félszendvics Ru(II)-komplexek előállítása

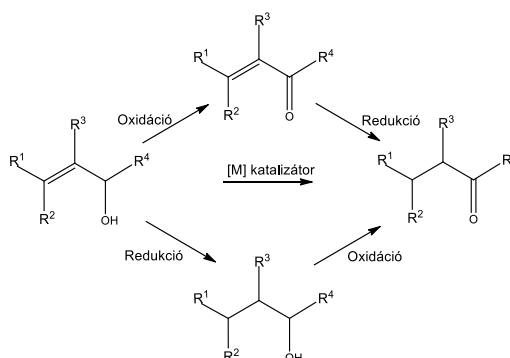
Ru(II)-forrásként $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ -t alkalmazva a *cisz-cisz-transz*- $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{L})_2]\text{X}_2$ (L=pta, pta-Me, (pta-Bn)Cl; X=Cl, CF_3SO_3^-) vegyületek különíthetők el vizes oldatból (pta esetén kloroformos oldatból is) (6. ábra). A komplexet katalizátorként alkalmazták az okt-1-én-3-ol redox izomerizációjában, valamint a *cisz-cisz-transz*- $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{L})_2]$ komplexek közül L=pta, (pta-H)Cl és (pta-Me) CF_3SO_3 esetekben a molekulaszervezetet is meghatározták^[14].



6. **ábra:** *Cis-cisz-transz*-[RuCl₂(dmsO)₂(L)₂]X₂ típusú komplexek előállítása

2.2 Allil-alkoholok redox izomerizációja félszendvics Ru(II)-komplexekkel

Napjainkban a szerves kémiai szintézisek megvalósításakor egyre nagyobb szerepet kapnak azok a környezetkímélő reakciók, melyek a melléktermékek, hulladékok minimalizálására törekednek. A melléktermék nélküli, 100%-os atomhatékonyságú reakciók közé tartozik pl. az allil-alkoholok átmenetifém komplexek által katalizált, intramolekuláris redox izomerizációja, amely sokkal kedvezőbb a klasszikus kétlépéses, gyakran toxikus oxidáló, illetve redukálószeret használó átalakításnál (7. *ábra*).



7. **ábra:** Allil-alkoholok redox izomerizációja

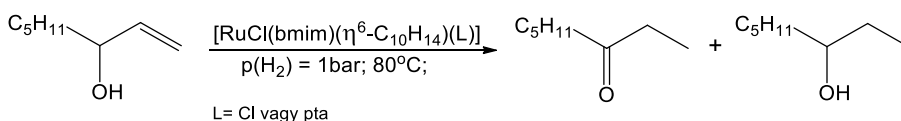
Bár e reakciót számos átmenetifém-komplex katalizálja^{[15][16][17]}, de igen sok esetben a katalizátor csak olyan szerves oldószerben oldható, mely drága,

toxikus, tűz- és robbanásveszélyes. Éppen ezért egyre nagyobb az érdeklődés az alternatív oldószerekben, mint pl. az ionos folyadékokban^[18], glicerinen^[19] illetve „deep” eutektikumokban (alacsony olvadáspontú elegy)^[20] oldódó katalizátorok iránt. A nem szokványos oldószerek között is az olcsó, nagy mennyiségben előforduló, egészségre ártalmatlan víz a legnépszerűbb. Az ebben a közegben lejátszódó allil-alkohol redox-izomerizálásokat több összefoglaló is tárgyalja^[21a-e], ezért főként csak olyan cikkek rövid bemutatására szorítkozom, melyekben foszfinokat tartalmazó vízzoldható Ru(II)-katalizátorok szerepelnek.

Elsőként a vízzoldható $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{tos})_2$ -ről (tos=*p*-toluolszulfonsav) mutatták ki, hogy már 45°C-on képes átalakítani a vízben oldódó allil-alkoholokat a megfelelő oxovegyületté^[22]. A lényegesen könnyebben előállítható, és kevésbé oxigénérzékeny $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ önmagában nem, csak Na-formiát jelenlétében mutat aktivitást ebben a folyamatban. Amennyiben a formiátot H_2 -re cseréljük az oxovegyület, mint főtermék mellett néhány %-nyi telített alkohol is kimutatható. Vízzoldható 1,3,5-triaza-7-foszfadamantánt (pta), illetve annak N-alkil származékait tartalmazó $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2\text{L}_2]$ komplexek (L=pta, pta-Me, (pta-Bn)Cl) ugyanilyen körülmények között csak fele akkora vagy annál is kisebb aktivitást mutat, mint a $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$, és a keton mellett telített alkohol is képződik^[14].

Az N-heterociklusos karbén sokoldalú és hasznos ligandumok a fémorganikus katalízisben^{[23][24]} és átmenetifém komplexeik katalizátorként is felhasználhatóak az allil-alkoholok redox izomerizációjában. Például kimutatták, hogy a $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{bmim})]$ (bmim = 1-butil-3-metilimidazolin-2-ilidén) H_2 távollétében szintén nem képes az allil-alkoholok oxovegyületekké alakítására, de H_2 -atmoszférában – a redukív közeg ellenére is – a megfelelő ketonok keletkeznek főtermékként. A katalizátort különböző pH-jú vizes foszfát pufferben oldották, és a szubsztrátum alkotta a

szerves fázist (8. ábra: L=Cl). Ebben a kétfázisú rendszerben, pH=7 oldatban okt-1-én-3-olból 81% oktán-3-on és 9% oktán-3-ol keletkezett 1 óra alatt. A termék aránya lényegében ugyanaz maradt a reakció következő két órájában, ami azt mutatja, hogy hosszabb idő alatt sem redukálódott a keton. Azonos reakciókörülmények között, de a karbén ligandum mellett tercier foszfint is tartalmazó $[\text{RuCl}(\text{bmim})(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ komplexszel az okt-1-én-3-ol redox izomerizációja (8. ábra) pH=7 oldatban 96% konverziót eredményezett 1 óra alatt (91% az oktán-3-on és 5% az oktán-3-ol).



8. ábra: Az okt-1-én-3-ol redox izomerizációja és hidrogénezése

$[\text{RuCl}_2(\text{bmim})(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})]$ illetve $[\text{RuCl}(\text{bmim})(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]\text{Cl}$ katalizátorral

Nemcsak a ligandumok minősége, de a vizes oldat pH-ja is befolyásolja a termékarányt és a konverziót^{[25][26]}.

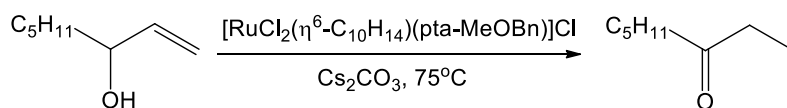
A monoszulfonált trifenilfoszfin (*mtppps*) Na-sóját tartalmazó vízoldható $\text{Na}_4[\{\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(\text{mtppps})_2\}_2]$, $\text{Na}_4[\{\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2)(\text{mtppps})_2\}_2]$, $\text{Na}_2[\text{RuClCp}(\text{mtppps})_2]$ és $\text{Na}[\text{Ru}(\text{CO})\text{Cp}(\text{mtppps})_2]$ (Cp =ciklopentadienil) komplexek H_2 távollétében is katalizálják az 1-alkén-3-olok vizes-szerves kétfázisú izomerizációit^[27]. Ugyanez igaz a $\text{Na}_2[\text{RuClCp}(\text{mtppps})_2]$ komplexszel analóg, de foszfinként pta-t illetve annak származékait (pta-Me; dmo-pta=3,7-dimetil-1,3,7-triaza-5-foszfabiciklo[3.3.1]nonán) tartalmazó $[\text{RuClCp}(\text{pta})_2]$, $[\text{RuClCp}(\text{pta-Me})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)$ és $[\text{RuClCp}(\text{Hdmo-pta})(\text{PPh}_3)](\text{OSO}_2\text{CF}_3)$ komplexekkel végzett reakciókra is. Ezekben a $\text{CpRu}(\text{II})$ -katalizátorokban az is közös, hogy akkor a leghatékonyabbak, ha pH=4-7 oldataikat használjuk^{[28][29][30]}.

Ezzel ellentétben a $[\text{RuCl}_2\{\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_3\}(\eta^6\text{-arén})]$ komplexek a katalitikus aktivitásukat a bázikus Cs_2CO_3 jelenlétében fejtik ki. E komplexek

vízoldhatóságát újabb foszfin koordinálásával is megnövelték, azonban a $[\text{RuCl}\{\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_3\}_2(\eta^6\text{-arén})]\text{Cl}$ komplexekkel kisebb aktivitást tapasztaltak^[31]. A vízoldhatóság növelhető azáltal is, hogy a ligandumot poláros csoporttal pl. a trifenilfoszfint (PPh_3) SO_3^- ionnal (ld. *mtpms*) látjuk el, de ugyanennek a foszfinnak az ammónium-csoporttal funkcionált változatait is használták az izomerizálásra képes $[\text{RuCl}_2\text{PPh}_{3n}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_3)_n(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})][\text{SbF}_6]_n$ ($n=1-3$) komplexek előállításakor^[32]. Járható út az is, hogy nem a PPh_3 -nak, hanem az *arén*-csoportnak a vízoldhatóságát növeljük pl. hidroxietoxi szubsztituenssel $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})]$ ^[33]. Az önmagában is vízoldható pta e tulajdonságát *N*-alkilezéssel fokozták, és így képezték a $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta-MeOBn})]\text{Cl}$ -t (MeOBn = 4-metoxi-benzil)^[34].

Meglepő módon a ligandumként csak pta-t tartalmazó félszendvics Ru(II) -komplex katalitikus tulajdonságairól kevés információ áll rendelkezésre. Az irodalomban ez a komplex RAPTA-C elnevezéssel is ismert, az iránta való érdeklődés fokozódott azt követően, hogy bizonyították a $[\text{RuX}_2(\eta^6\text{-arén})(\text{pta})]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NCS}$) komplexek rákellenes és antibakteriális hatását^[35]. A $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ katalizálja a nitrilek hidratálását^[55], a β -oxoészterek képződését^{[36][37]} és a bikarbonát hidrogénezését is^[38].

Az allil-alkoholok átalakításával kapcsolatban azonban csak egyetlen adat állt rendelkezésre: Cs_2CO_3 jelenlétében, a már említett $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta-MeOBn})]\text{Cl}$ az okt-1-én-3-ol 38%-át alakítja át szelektíven oktán-3-onná 8 óra alatt $T = 75^\circ\text{C}$ -on^[34] (9. ábra).



9. ábra: Okt-1-én-3-ol szelektív átalakítása oktán-3-onná Cs_2CO_3 jelenlétében

E komplexet dendrimerekhez is rögzítették (a rögzítés módját a 2.4-es fejezetben tárgyalom), és Cs_2CO_3 jelenlétében ilyen formában is alkalmazták az okt-1-én-3-ol átalakításában ($\text{TOF}=3 \text{ h}^{-1}$). A katalizátor aktivitása a recirkuláció során három cikluson keresztül változatlan^[34].

2.3 Nitrilek hidratálása átmenetifém komplexekkel

A nitrilek szelektív hidratálása amiddá fontos szintetikus kémiai folyamat és ipari szempontból is nagy jelentőséggel bír^[39a-c]. A képződő amidok építőkövei lehetnek polimereknek, modern mosószereknek, gumiipari termékeknek, valamint gyógyszermolekuláknak és azok stabilizátorainak is^[40]. Legnagyobb mennyiségben az akrilamidot állítják elő ezzel a módszerrel^[41a-b]. Számos eljárás ismert erre az átalakításra, hagyományosan különböző savakat, bázisokat használnak katalizátorként. Legegyszerűbb a savak között a 96%-os H_2SO_4 ^[42a-b], a bázisok között a KOH ^[43a,b]. Ezeken kívül említésre méltó például a polifoszforsav^[44], a BF_3 /polifoszforsav kombináció^[45] és az alumíniumoxidra felvitt trifluorecetsav^[46] is. Azonban ezeknek a módszereknek hátránya az erősen korrozív reakcióelegy, és a semlegesítéshez szükséges lúg-, vagy savmennyiség, melynek során nagy mennyiségű só keletkezik. Az átmenetifém-komplexekkel végrehajtott katalízis azonban lehetővé teszi az amidok szelektív szintetizálását semleges körülmények között^{[47][48][49]}. A víz alkalmazása oldószerként a hidratálási reakciókhoz egy kézenfekvő választás, azonban az irodalomból csak néhány olyan katalizátor ismert, mely szelektíven alakítja át – enyhe körülmények között, jó hozammal – a nitrileket amidokká.

Az első, nitrilek hidratálására alkalmazott vízzel oldható katalizátor a $[\text{PdCl}(\text{OH})(\text{bipiridil})(\text{H}_2\text{O})]$ volt, melyet 1980-ban állítottak elő^{[50][51]}. Kalck és munkatársai az alifás acetonitrilt hidratálták vizes közegben ezzel a komplexszel NaOH jelenlétében. A várt értékes termék, az acetamid mellett csak nyomokban keletkezett ecetsav. Ugyancsak az acetonitrilt hidratálták

vízben Ajjou és munkatársai a $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (COD= 1,5-ciklooktadién) és a mtppts-Na_3 (trisulfonált-trifenilfoszfín-trinátriumsója) reakciójában keletkező *in situ* katalizátor rendszerrel. A hidratálást 90°C-on pH~11,7 oldatban végezték, és TOF=295,3 h⁻¹ óránkénti katalitikus ciklusszámot értek el. Az alkalmazott katalitikus rendszer több cikluson keresztül megőrizte az aktivitását^[52].

Hiraki és munkatársai $[\text{RuCl}(\text{H})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ -t alkalmaztak aromás nitrilek hidratálására, mely során metallaciklusok kialakulását tapasztalták^[53]. Cadierno és munkatársai különböző amino-foszfín ligandumokat tartalmazó, félszendvics Ru(II)-komplexeket használtak, melyek közül a legaktívabb a $[\text{RuCl}_2\{\kappa^1(\text{P})\text{-3-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NHtBu}\}(\eta^6\text{-1,3,5-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3)]$ volt, mely 24 óra alatt 97%-ban alakította át a benzonitrilt benzamiddá^[54].

Gimeno és munkatársai olyan $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-arén})(\text{P})]$ félszendvics vegyületekkel hajtották végre a hidratálást, melyek ligandumként vízzeloldható foszfinokat tartalmaztak (P=dapta=3,7-diacetil-1,3,7-triaza-5-foszfabiciklo[3.3.1]nonán, mtpms, pta). A kutatók jobb konverziókat értek el akkor, ha a pta benzilezett származékát alkalmazták ligandumként a pta helyett. A $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta-Bn})]\text{Cl}$ katalizátorral 4 óra alatt közel 100%-os konverziót értek el a benzonitril hidratálásában benzamiddá reflux hőmérsékleten ([Szubsz.]/[Kat.] = 100:5; TOF=5 h⁻¹). Arra is rámutattak, hogy nemcsak a foszfín minősége, hanem az arén tulajdonságai is hatással vannak a hidratálásra: a katalitikus aktivitás a $[\text{C}_6\text{Me}_6] > [1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3] > [\text{C}_{10}\text{H}_{14}] > [\text{C}_6\text{H}_6]$ sorrendet mutatja. A $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{pta-Bn})]\text{Cl}$ komplex alkalmazásakor a TOF értéke 9,9 h⁻¹ volt^[55]. Még jobb katalitikus óránkénti ciklusszámot értek el, ha a $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\{\text{P}(\text{NMe}_2)_3\}]$ vegyületet használták a benzonitril hidratálásában, ekkor a TOF érték 20 h⁻¹ volt ugyanolyan körülmények között^[56]. Ezt a vegyületet alkalmazták katalizátorként egy nem-szteroid alapú gyulladáscsökkentő

gyógyszer, az ibuprofenamid 2-(4-izobutilfenil) propionitrilből történő előállításánál is^[57].

A vízoldható $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{L})]$ ($\text{L}=\text{tris-}(5\text{-(2-aminotiazolil)-foszfin-hidroklorid})$) félszendvics komplexet ugyancsak alkalmazták a benzaldehid primer amiddá alakításában, és az előbbieken bemutatott körülmények között közel azonos eredményeket értek el. Azonban ez a katalizátor hatékonyabbnak bizonyult a benzonitril hidratálásában, mint a $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{pta-Bn})]\text{Cl}$, ugyanolyan körülmények között $26,7 \text{ h}^{-1}$ TOF értéket tapasztaltak^[58].

Frost és munkatársai $[\text{RuCl}_2(\text{pta})_4]$ jelenlétében hidratálták a benzonitrilt, bár a katalizátor aktivitása elmarad az eddig bemutatott komplexekétől ($\text{TOF}=2,8 \text{ h}^{-1}$), a keletkező amid azonban kiválik a reakcióelegyből, ezért ezekben a reakciókban nem használtak szerves oldószereket a termékek kinyeréséhez. A katalizátor nagyon stabilis, hét cikluson keresztül sem veszít jelentősen az aktivitásából^[59]. További kutatásaikkal rávilágítottak arra is, hogy a pta-ból származó β -aminofoszfinok félszendvics Ru-komplexei aktívak a benzonitril hidratálásában ($\text{TOF} = 1,5\text{-}2,7 \text{ h}^{-1}$)^[60]. Egy nemrégiben megjelent cikkben Frost és munkatársai a $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ és különböző ekvivalens (1-15 ekv) pta reakciójában keletkező *in situ* katalizátorok benzonitril hidratálásában mutatott hatékonyságát tárgyalja. Vizsgálataik alapján a pta mennyiségének növelésével egyenes arányban nő a konverzió, a maximum, 99% konverziót 24 óra alatt hat ekvivalens pta jelenlétében érték el^[61].

Romero és munkatársai a $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ vegyületet reagáltatták a 2-(3-pirazolil)piridinnel, és a pirazollal. Az előállított vízoldható komplexeket ugyancsak alkalmazták a benzonitril hidratálásában. Az 1:100 katalizátor szubsztrátum aránynál 20 óra reakcióidő alatt 80°C -on 86%-ot, illetve 80%-ot értek el, ami $4,3 \text{ h}^{-1}$ és 4 h^{-1} TOF értéknek felel meg^[62].

A vízzel oldható bisz (allil)-ruténium (IV) komplexek $[\text{RuCl}_2(\eta^3\text{:}\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_{16})(\text{P})]$ ($\text{P} = \text{mtpms}$, pta , pta-Bn és dapta) kevésbé hatékonyak ($\text{TOF} < 20 \text{ h}^{-1}$), mint a megfelelő $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-arén})(\text{P})]$ komplexek^[63].

2.4 Komplexek rögzítése szilárd hordozókhoz

A zöld kémia alapelveinek és a fenntarthatósági kritériumoknak az a katalitikus eljárás felelhet meg, amelyben a katalizátor nemcsak elválasztható a termék(ek)től, de újrahasznosítható is. A heterogén katalízissal ellentétben, a homogén katalízisben gyakoribbak az elválasztással kapcsolatos problémák, melyek kiküszöbölésére megoldás lehet a katalizátor rögzítése valamilyen szilárd hordozóra. Ebben a fejezetben néhány, a témával összefüggő heterogenizált katalizátort mutatok be.

A szervetlen hordozón, Montmorillit-K10 agyagásványon rögzített $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta-Me})]\text{Cl}$ -t (MK10-3a-2.5) az okt-1-én-3-ol izomerizációjában alkalmazták katalizátorként K_2CO_3 jelenlétében, 75°C -on THF-ban ($\text{TOF} = 67 \text{ h}^{-1}$)^[64]. A korábban már említett ruténium-arén-pta (RAPTA) komplexeket más módszerrel is heterogenizálták. A vas nanorészecskéket olyan szilícium-dioxiddal vonták be, amely jóddpropil csoporttal volt funkcionálizálva. E csoport *N*-alkilezi a RAPTA komplexben levő pta-t. Ezeket a mágneses tulajdonsággal bíró, ezáltal a reakciókból könnyen eltávolítható nanoferriteket Cadierno és munkatársai a nitrilek vizes-szerves kétfázisú hidratálásában, allil-alkoholok izomerizációjában, valamint a (Z)-eninols cikloizomerizációjában alkalmazták katalizátorként. A reakciókat mikrohullámú aktiválással is elősegítették^[65].

Martín-Matute és munkatársai pta, illetve MeO-TPPMS (4-metoxi-3-szulfófenil)difenilfoszfin) Rh(I)-komplexeit funkcionálizált szilikagélen (AISBA-15, SBA-15) rögzítették. Rh-forrásként $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{MeCN})_2]\text{BF}_4$ -t (cod=ciklooktadién) alkalmaztak, melyet a ligandummal 30 percig kloroformban reagáltattak. Majd a funkcionálizált szilikagéllal 8 órán át

szobahőmérsékleten keverve kapták a foszfintartalmú heterogenizált Rh-komplexeket. A szulfonált foszfint tartalmazó vegyület aktív volt az allil-alkoholok izomerizációjában ($\text{TOF}=48 \text{ h}^{-1}$) és öt cikluson keresztül hatékony katalizátornak bizonyult^[66].

Caminade és munkatársai 1,3-bisz-klórmetil-5-metoxi-benzol végcsoportokat tartalmazó dendrimereket állítottak elő, melyekkel N-alkilezték a pta-t, majd $[\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\}_2]$ dinukleáris komplexszel reagáltatva alakították ki azt a katalizátort, mellyel az okt-1-én-3-olt izomerizálták Cs_2CO_3 jelenlétében ($\text{TOF}=3 \text{ h}^{-1}$). A katalizátor aktivitása a recirkuláció során három cikluson keresztül változatlan^[34] Ugyanezzel a katalizátorral alkinek hidratálását is megvalósították^[67]. A dendrimerhez rögzített pta-t $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ -dal is reagáltatták, és az így kialakított katalizátorral izomerizálták az okt-1-én-3-olt Rh:pta=1:1,1 aránynál víz/heptán elegyben.

Új távlatokat nyit meg a heterogén katalízisben ionos folyadékok rögzítése nagy felületű, porózus anyagokon. Ezen az elven rögzített egy indiai kutatócsoport 1-N-ferrocenilmetil imidazolt (FemIMI) Merrifield gyanta felületére DMF-ben 60°C -on. Az így kapott heterogenizált komplexszel aldehidből indulva alliltrimetilszilán felhasználásával Brönsted sav jelenlétében homoallil-alkoholokat szintetizáltak^[68].

Egy koreai kutatócsoport különböző tercier aminokat rögzített Merrifield gyantához, 24 órán keresztül acetonban refluxáltatva, a ligandumok N-alkilezhetősége révén. Melyek közül a heterogenizált DABCO (1,4-diazabicyclo[2.2.2]oktán) ligandum kiemelkedően aktívnak bizonyult a dimetil-karbonát átszterezésével előállítható glicerinkarbonát szintézisében ($\text{TOF}=546 \text{ h}^{-1}$)^[69].

Merrifield gyantán rögzítettek különböző átmenetifém ionokat tartalmazó komplexeket is. Egy indiai kutatócsoport a Merrifield gyanta

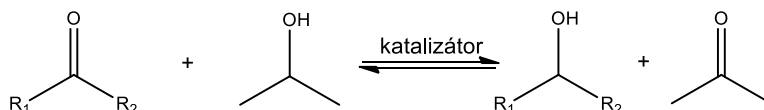
kloro-metil csoportját trietil-aminnal kvaternerizálta, és a szulfonált csoportot tartalmazó szalén Mn-komplexét ionos kötéssel rögzítette a polimerhez^[70].

A Merrifield gyantát tetrahidrofuranban, $\text{Ph}_2\text{P-Li}^+$ jelenlétében 24 óráig forralva, kialakul a hordozóhoz kovalens kötéssel kapcsolódó foszfin^[71]. Majd a funkcionizált gyantát $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$ komplexszel forralva képződik a felületen rögzített Pd(II)-komplex. Ezt a heterogenizált katalizátort Suzuki kapcsolási reakciókban alkalmazták. A foszfinnal módosított gyanta és $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ benzolban való forralásával olyan Pd(0)-t tartalmazó hordozót kaptak, amit a./ Suzuki b./ Hiyama kapcsolási reakcióban használtak^[72].

Pálinkó és munkatársai láncvégi hisztidint tartalmazó, rövid peptidláncot kapcsoltak a Merrifield gyantához, majd Cu(II) ionokat koordináltak a módosított gyantához annak érdekében, hogy a rendszer SOD (szuperoxid dizmutáz) aktivitását vizsgálják^[73].

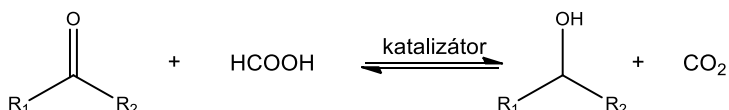
2.5 Oxovegyületek redukciója

Számos gyógyszerészeti, növényvédelmi és kozmetikai szempontból fontos vegyület előállításánál fontos szerephez jut a homogén katalitikus hidrogénezés. Hidrogén forrásként általában molekuláris hidrogén gázt alkalmaznak, azonban a hidrogénátviteli reakciók is egyre inkább előtérbe kerülnek, mivel könnyebben kezelhetőek és biztonságosabbak. Hidrogénforrásként leggyakrabban 2-propanolt, valamint a hangyasav/trietilamint alkalmaznak. Ha 2-propanol a H-donor, akkor általában szükség van egy bázisra, mely deprotonálja az alkoholt. Jellemzően nátrium-, kálium-hidroxidot, illetve karbonátot vagy alkoxidot alkalmaznak erre a célra. A reakció folyamán a 2-propanol acetonná oxidálódik (10. ábra).



10. ábra: Hidrogénátviteli reakció 2-propanolról

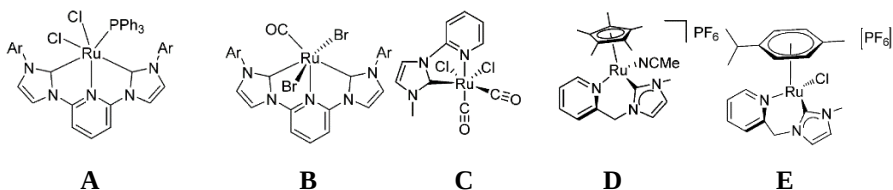
A hangyasav és sói hidrogén donorként való alkalmazása során CO₂ távozik a rendszerből, mely folyamat nyitott rendszerben irreverzibilis (11. ábra).



11. ábra: Hidrogénátviteli reakció H-donorként hangyasavat alkalmazva

Számos átmenetifém-komplexről ismert, hogy képesek különböző alkoholok dehidrogénezésére, egyúttal a hidrid ionok ketonokra, illetve α,β -telítetlen ketonokra történő átvitelére^[74]. Ezek közül is a ruténium komplexek messze a legelterjedtebben alkalmazott katalizátorok a hidrogénátviteli reakciókban. Az 1970-es években Sasson és Blum igazolták, hogy a [RuCl₂(PPh₃)₃] aktív az acetofenon kétfázisú transzfer hidrogénezésében, 2-propanolban^{[75][76][77]}. Két évtizeddel később Chowdhury és Bäckvall megfigyelte, hogy az említett komplex aktivitása növelhető katalitikus mennyiségű NaOH hozzáadásával. Ezen megfigyelés alapján vizsgálták a különböző bázisok hatását a ketonok redukciójára hidrogénforrásként 2-propanolt alkalmazva. A reakciókat az oldószer forráspontján végezték^[78].

Az elmúlt években egyre többen foglalkoznak hatékonyabb Ru-katalizátorok előállításával és „zöldebb”, gazdaságosabb katalizátor rendszerek megalkotásával. A ligandumválasztás kulcsfontosságú kérdés mind a szelektivitás, mind az aktivitás szempontjából. Egyik gyakran alkalmazott ligandumcsoport az *N*-heterociklusos karbén (NHC). A Ru-NHC komplexek katalizátorként való alkalmazása elősegíti a hidrogénátviteli reakciókat^{[79][80]}.

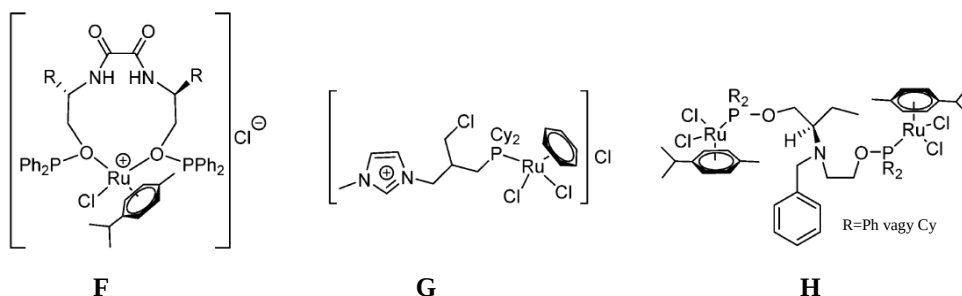


12. ábra: Hidrogénátviteli reakciókban katalizátorként alkalmazott Ru-NHC komplexek

Az első ilyen katalizátorokról Peris and Danopoulos számoltak be^{[81][82]}. Ők 2,6-bisz(1-alkil-imidazólium-3-il)-piridin sókat koordináltak Ru-prekurzorokhoz ($\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$; $[\text{RuCl}_2(\text{COD})]_n$) az így kapott komplexek (12. ábra: **A**, **B**) katalitikusan aktívak voltak a karbonil vegyületek 2-propanolról történő transzfer hidrogénezésében, különösen a ciklohexanon redukciójában.

A piridinnel funkcionizált $[\text{Ru}(\text{Py-NHC})(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ (**C**) (Py-NHC=3-metil-1-(2-piridil)imidazol-2-ilidén) aktív volt mind a ciklohexanon (TOF=247 h^{-1}), mind az acetofenon (TOF=237 h^{-1}) átalakításában 2-propanolban, KOH jelenlétében^[83]. Ugyanilyen körülmények között alkalmazták a 12. ábrán látható **D** komplexet, mely szintén egy piridinnel funkcionizált NHC ligandumot tartalmazó, de már félszendvics Ru-komplex. Meglepő módon már 0,1 mol% katalizátor alkalmazása elegendő volt az acetofenon (TOF=930 h^{-1}) és ciklohexanon (TOF=1000 h^{-1}), valamint további más ketonok átalakításához^[84]. A kutatók egy évvel később közölték a komplex *p*-cimollal (**E**) készült változatát is, azonban ez lényegesen kisebb aktivitást mutatott a ketonok redukciójában^[85].

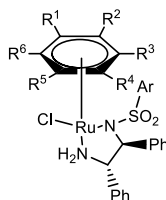
Gyakran alkalmaznak ligandumként foszfinokat és foszfitokat is. Aydemir és mts-i a $[\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\}_2]$ -t N,N'-bisz-[2-O-(difenilfoszfinit)etil]etándiamiddal és annak izobutil^[86], etil^[86], benzil^[87] és fenil^[88] csoporttal funkcionizált változataival reagáltatták (13. ábra: **F**). A képződő komplex jelenlétében nagy konverzióval (akár 99%), de kisebb enantioszelektivitással (akár 75% ee) katalizálták az acetofenon származékok transzferhidrogénezését 2-propanolban.



13. ábra: Hidrogénátviteli reakciókban alkalmazott katalizátorok

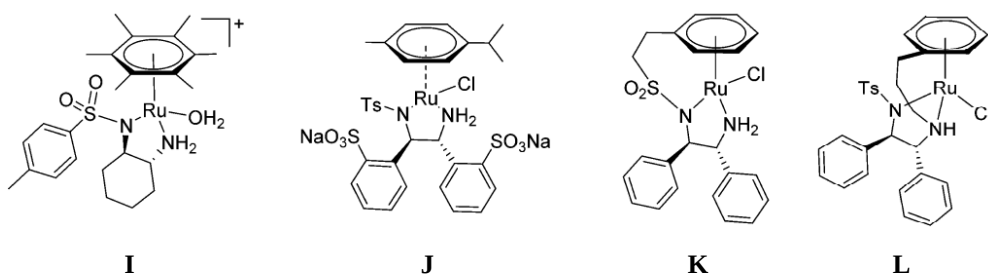
Ugyanez a kutatócsoport megállapította, hogy az ionos folyadékon alapuló új foszfinit ligandumot tartalmazó Ru(II)-komplex (*13. ábra: G*) rendkívül nagy katalitikus aktivitást mutat ($\text{TOF} \leq 1188 \text{ h}^{-1}$) a különböző ketonok transzfer hidrogénezésében 2-propanol és KOH alkalmazásával^[89]. Valamint arról is beszámoltak, hogy a P-donor ligandummal rendelkező (*H*) kétmagvú ruténium-komplexek szintén jó konverziót és viszonylag jó enantioszelektivitást eredményeztek ($\leq 85\% \text{ ee}$), ha katalizátorként alkalmazták azokat az aromás ketonok átalakításában hidrogénforrásként 2-propanolt és bázisként NaOH-t alkalmazva^[90].

A félszendvics Ru-komplexek alkalmazásának elterjedése hidrogénátviteli reakciókban Noyori és Ikariya munkásságának köszönhető, akik 1995-ben leírták a $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-arén})(\text{N-arilszulfonil-DPEN})]$ (*14. ábra*) szintézisét (DPEN=1,2-difeniletilén-1,2-diamin, Noyori-katalizátor), és arról számoltak be, hogy a komplex katalizálja a különböző aromás ketonok^{[91][92]} és iminek^[93] sztereoszelektív transzfer hidrogénezését.



14. ábra: Noyori-katalizátor

A Noyori-féle királis katalizátorokkal megvalósítható az aldehidek, ketonok és iminek enantioszelektív hidrogénezése, mely felfedezés nagy áttörésnek számított az aszimmetrikus transzfer hidrogénezés területén. Ezt követően a kutatók a Noyori-katalizátorok számos változatáról beszámoltak, melyek közül én csak néhányat említenék.



15. ábra: Noyori-típusú félszendvics Ru-katalizátorok

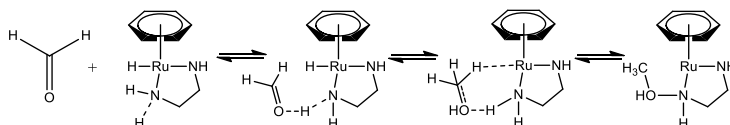
Süss-Fink és munkatársai olyan kationos Ru-komplexekeket szintetizáltak, melyek királis 1,2-diaminociklohexán ligandumot tartalmaznak. A vízben oldódó, és stabil (**I**) vegyület jó konverziót és enantioszelektivitást eredményezett a prokirális aromás ketonok és iminek vizes közegben lejátszódó átalakulásában (H-forrásként HCOONa-t alkalmaztak)^[94a,b]. Szintén prokirális ketonokat alakítottak át a (**J**) a szulfonátcsoportjai révén vízoldható, monotozilált 1,2-difeniletildiamint tartalmazó Ru-kompleksszel^[95].

Wills és kutatócsoportja elsőként számolt be a Noyori-katalizátorok olyan szerkezeti variációjáról, ahol a η^6 -arén és a diamin egység össze van kötve, mely „kötés” növeli a komplex merevségét. Kimutatták, hogy ezek a katalizátorok (15. ábra: **K**, **L**) aktívak a ketonok asszimmetrikus transzfer hidrogénezésében, hangyasav/trietil-amin H-donor alkalmazásával.

Különböző aldehideket, köztük a benzaldehidet és származékait alakították alkohollá Huo és mts-i a $\{[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})]_2\}$ és vízoldható

monotozilált-etiléndiamin *in situ* reakciójában keletkező Noyori típusú katalizátorral vízben, hidrogénforrásként HCOONa-t alkalmazva^[96].

A Noyori-katalizátorok működésével kapcsolatos reakció mechanizmusra vonatkozó első közlemény 2001-ben látott napvilágot, mely főként ketonok aszimmetrikus transzfer hidrogénezésére összpontosított. Molekuláris modellezési módszerekkel kimutatták, hogy a reakció egy hattagú ciklikus átmeneti állapoton keresztül megy végbe. A számításokhoz szubsztrátként formaldehidet és a katalizátor egyszerűsített szerkezetét, azaz $[\text{Ru}(\text{H})(\eta^6\text{-benzol})(\text{etilén-diamin})]$ -t alkalmazták. Megállapításaik szerint a szubsztrát elsősorban egy $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{N}$ intermediert képez a ruténium komplexben, majd kialakul az átmeneti állapotként feltételezett hat tagú ciklus. Ezzel egyidejűleg az NH csoportból a proton átkerül a karbonil-oxigénre, a hidrid pedig a $\text{C}=\text{O}$ szénatomra^[97] (16. ábra).



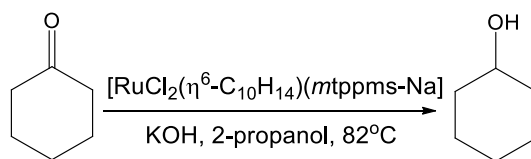
16. ábra: A Noyori-katalizátor működésének reakciómechanizmusa

A $[(\text{PPh}_3)_2\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cl}]^+[\text{A}]^-$ ($\text{A}=\text{BPh}_4$ vagy ClO_4) kationos komplex szintén aktivitást mutatott az aldehidek és ketonok redukciójában. A kutatók feltételezése szerint az átalakulás itt is egy hidrid-komplexen keresztül valósul meg, bár ezt bizonyítani nem tudták. Az irodalomban azonban van erre példa, Cadierno és mts-i izolálták a *cisz,cisz*- $[\text{RuHCl}(\text{CN}-2,6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_2)_2(\text{dppf})]$ valamint a *cisz,cisz,cisz*- $[\text{RuH}_2(\text{CN}-2,6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_2)_2(\text{dppf})]$ ($\text{dppf}=1,1'$ -bisz(difenilfoszfino)-ferrocén) komplexeket és bizonyították, hogy aktívak az acetofenon 2-propanolban történő redukciójában^[98]. Szintén egy hidrid komplexet $[\text{RuH}(\text{O}_2\text{CH})(\text{mtppps})_3]$ azonosított katalitikusan aktív részecskéként Joó Ferenc és Bényei Attila az aldehidek vizes-szerves kétfázisú redukciójában, a $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2] + \text{mtppps}$ katalizátor

alkalmazásakor, HCOONa-t hidrogénforrás jelenlétében^[99]. A további kutatások során a vizes közegű, H₂ atmoszféra mellett végzett redukciók vizsgálatánál kiderült, hogy a telítetlen aldehidek átalakítása során a pH változtatásával kijelölhető a redukció iránya (C=O vagy C=C), ezáltal befolyásolható a szelektivitás^[100].

Foglalkoztak a fahéjaldehid $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ által katalizált hidrogénezésével is. Tapasztalataik alapján α,β -telítetlen aldehidek hidrogénezése során telített aldehid és telítetlen alkohol egyaránt képződhet. Ami a szelektivitást illeti másfélszer nagyobb a fahéjalkohol mennyisége, mint a telített aldehidé és teljesen telített alkohol nem képződik a reakció során^[101]. A katalitikusan aktív részecskének egy hidrido bisz-pta ($[\text{RuH}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})_2]^+$) komplexet feltételeztek. Kimutatták, hogy a hidrogén nyomás növelése kis mértékben befolyásolja az átalakulást, de két ekvivalens Na-formiát hozzáadása növeli a konverziót. Ez a redukálószer H₂ távollétében detektálható mennyiségű terméket nem eredményezett, de a $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ és Na-formiáttal való reakciójában már szobahőmérsékleten hidrido-komplex mutatható ki. Meglepő, hogy a formiátot is tartalmazó rendszerekben a szelektivitás ellentétes lesz: a C=C kötés redukciója a kedvezményezett.

Továbbá az irodalomból ismert, hogy a ciklohexanon redukciója megvalósítható 2-propanolról történő hidrogénátviteli reakcióban a félszendvics $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{mtppms-Na})]$ (mtppms=monoszulfonált-trifenilfoszfin) komplex alkalmazásával KOH jelenlétében^[102] (17. ábra).



17. ábra: Ciklohexanon redukciója KOH jelenlétében $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{mtppms-Na})]$ katalizátorral

Bár az átmenetifémek, köztük a Ru-komplexek által katalizált hidrogén-átviteli reakcióknak széleskörű irodalma van, viszonylag kevés példát találunk foszfaurotropint tartalmazó félszendvics Ru-komplexek alkalmazására ebben a típusú átalakításban.

3. Célkitűzés

Doktori munkám célja volt, hogy előállítsam az 1,3,5-triaza-7-foszfaadamantán (pta) és néhány *N*-alkilezett származékának Ru(II)-komplexeit, és vizsgáljam azok katalitikus tulajdonságait vizes-szerves kétfázisú átalakításokban.

Terveztem, hogy részletesebben tanulmányozom a $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ és a $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta-Bn})]\text{Cl}$ aktivitását az allil-alkoholok telített ketonokká történő, vizes-szerves kétfázisú izomerizációjában, és tisztázom a bázis szerepét. Az *N*-benzilezett pta-t tartalmazó komplex hatásának tanulmányozása azt a célt is szolgálta, hogy az eredményeket összevethessem az analóg, de a Merrifield gyantán rögzített félszendvics Ru(II)-komplex teljesítményével.

Célul tűztem ki, hogy a nitrilek hidratálását olyan *in situ* katalizátorokkal vizsgáljam, amelyek a vízzel oldható Ru(II)-források ($[\text{RuCl}_2(\text{dms})_4]$, illetve $[\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\}_2]$ és a pta-nak vagy *N*-benzilezett származékainak reakcióiban képződnek. Kísérleteimet kiterjesztettem a glikozil-cianidok vízaddíciós reakcióinak tanulmányozására is.

Céljaim között volt a ketonok $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ által katalizált redukciójának tanulmányozása is oly módon, hogy H-forrásként az oldószer, az 2-propanol szolgált. Kutatásaim egyik célpontja a bázisok szerepének tisztázása volt.

4. Kísérleti anyagok és módszerek

4.1 Felhasznált anyagok, vegyszerek

A $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -t a Johnson Matthey, a kísérletekhez használt vegyszerek egy részét (THPC, okt-1-én-3-ol, α -terpinén, benzonitril és származékait) és az oldószerek többségét a Sigma Aldrich, az urotropint a WVR Kft. bocsátotta rendelkezésemre. Az inert gázokat a Linde Kft. szállította, felhasználásuk közvetlen a palackból történt.

A vízőldható $\text{pta}^{[2]}$, $(\text{pta-Bn})\text{Cl}^{[7]}$, $\text{pta-Me}^{[2]}$, $\text{mtppms-Na}^{[103]}$ foszfinokat az irodalmi eljárások alapján állítottam elő. A kísérletekhez használt komplexeket *transz*- $[\text{RuCl}_2(\text{pta})_4]^{[101]}$, *cisz*- $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]^{[104]}$, (*mer-transz*- $[\text{RuCl}_2(\text{OH}_2)(\text{pta})_3]^{[4]}$, $[\{\text{Ru}(\text{pta})_3\}_2(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}]^{[4]}$, $[\text{RuCl}_2\{\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14}\}_2]^{[105]}$ a $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]^{[106]}$, $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta-Bn})]\text{Cl}^{[12]}$, $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{mtppms-Na})]^{[13]}$ szintén irodalmi receptek alapján állítottam elő.

Az ismert anyagokat ^1H - és ^{31}P -NMR spektrumaik alapján azonosítottam, melyek megegyeztek az irodalomban közölt adatokkal.

A katalitikus kísérletekenél használt szubsztrátumok közül a ketonokat, nitrileket és allil-alkohlokat a Sigma Aldrich, az aldehideket a Merck biztosította számomra.

A Merrifield gyanta (2% névleges divinilbenzol tartalom; szemcsemérete 40-80 μm , Cl tartalma 1,0-0,1 mekv) és a $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ -t a Reanal Finomvegyszergyár terméke.

Az oldatok pH-ját 0,2 M $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$ foszfát pufferrel állítottam be.

Az NMR mérésekhez 99,9% -os D_2O , CD_2Cl_2 , CDCl_3 , MeOD, DMSO oldószereket (Sigma Aldrich) használtam.

4.2 1,3,5-triaza-7-foszfaadamantán *N*-alkilezése

Egy 100 ml-es gömblombikban 40 ml acetont mértem be, és ebben 1 g (6,4 mmol) pta-t szuszpendáltattam. Miután hozzáadtam 6,4 mmol benzil-kloridot, illetve annak *p*-szubsztituált származékait ($R=Cl$ (**1**); CH_3 (**2**); *t*Bu (**3**); NO_2 (**4**)) a szuszpenziót 2 órán át reflux hőmérsékleten tartottam, és az elpárolgó acetont pótoltam. A már kristályokat is tartalmazó rendszert $-12^\circ C$ -on hűtöttem egy éjszakán keresztül. A kivált anyagot másnap kiszűrtem, kevés hideg acetonnal mostam, majd exsikkátorban megszáritottam. A száraz anyagot $12,5\text{ cm}^3$ metanolból kristályosítottam át. Melegítés hatására általában maradéktalan volt az oldódás (az esetlegesen mutakozó oldhatatlan részekről redős szűrőpapíron való szűréssel szabadultam meg). A fagypony körülű hőmérsékleten kivált kristályokat egy nap múlva üvegszűrőn szűrtem, kevés hideg metanollal mostam, és exsikkátorban megszáritottam.

(1) (pta-Bn-*p*-Cl)Cl: 1,31 g (hozam: 64%)

^1H NMR (D_2O , 360 MHz, 298 K) δ (ppm) 3,75-3,57 és 3,95-3,76 (m, 4H, PCH_2N); 4,04 (s, 2H, $PhCH_2N^+$); 4,16 (bd, 2H, PCH_2N^+); 4,60-4,32 (m, 2H, NCH_2N); 5,08-4,75 (m, 4H, N^+CH_2N); 7,43 (bdd, 4H, Ar).

$^{13}C\{^1H\}$ NMR (90 MHz, D_2O , 298 K) δ (ppm) 45,96 (d, $J_{CP} = 19\text{ Hz}$, PCH_2N); 52,97 (d, $1\text{ }J_{CP} = 33\text{ Hz}$, PCH_2N^+); 65,74 (s, $PhCH_2N^+$), 69,60 (s, NCH_2N). 77,05 (s, N^+CH_2N); 127,67 (s, Ar); 129,60 (s, Ar); 134,58 (s, Ar); 136,53 (s, Ar); $^{31}P\{^1H\}$ NMR (D_2O , 145 MHz) δ (ppm) -82,92.

ESI-MS (+): A $C_{13}H_{18}N_3P^+$ számolt m/z : 282,09 mért (vízben) m/z : 282,17.

Elemanalízis (%): (pta-Bn-Cl)Cl $\times$ 0,5H $_2$ O, $C_{13}H_{19}Cl_2N_3O_{0,5}P$ vegyületre számított értékek (M = 327,19): C, 47,72; H, 5,85; N, 12,84. Kísérletileg meghatározott értékek: C, 47,51; H, 5,076; N, 12,95.

(2) (pta-Bn-*p*-CH $_3$)Cl: 1,50 g (hozam: 79%)

^1H NMR (D_2O , 360 MHz) δ (ppm) 2,40 (s, 3H, CH_3); 3,86-3,83 és 4,04-3,87 (m, 4H, PCH_2N); 4,14 (s, 2H, PhCH_2N^+); 4,25 (bd, 2H, PCH_2N^+); 4,72-4,37 (m, 2H, NCH_2N); 5,02-4,86 (m, 4H, $\text{N}^+\text{CH}_2\text{N}$); 7,40 (s, 4H, Ar).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (90 MHz, D_2O , 298 K) δ (ppm) 20,83 (s, CH_3); 45,90 (d, $J_{\text{CP}} = 22$ Hz, PCH_2N); 52,91 (d, $1 J_{\text{CP}} = 35$ Hz, PCH_2N^+); 66,46 (s, PhCH_2N^+), 69,62 (s, NCH_2N). 78,84 (s, $\text{N}^+\text{CH}_2\text{N}$); 121,82 (s, Ar); 130,13 (s, Ar); 133,10 (s, Ar); 141,56 (s, Ar); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (D_2O , 145 MHz) δ (ppm) -83,11.

ESI-MS (+): A $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{P}^+$ számolt m/z : 262,15 mért (vízben) m/z : 262,25. Elemanalízis (%): (pta-Bn-CH_3)Cl $\times$ 0,5 H_2O , $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{ClN}_3\text{O}_{0.5}\text{P}$ vegyületre számított értékek ($M = 306,77$): C, 54,14; H, 6,306; N, 13,73. Kísérletileg meghatározott értékek: C, 54,81; H, 7,23; N, 13,70.

(3) ($\text{pta-Bn-}p\text{-}t\text{Bu}$)Cl: 1,53 g (hozam: 70%)

Cl-só:

Elemanalízis (%): ($\text{pta-}t\text{Bu-Bn}$)Cl $\times$ 2 H_2O , $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{ClN}_3\text{O}_2\text{P}$ vegyületre számított értékek ($M = 357,87$): C, 53,32; H, 8,31; N, 11,18. Kísérletileg meghatározott értékek: C, 54,14; H, 7,108; N, 11,47.

(4) ($\text{pta-Bn-}p\text{-NO}_2$)Cl: 1,26 g (hozam: 60%)

Cl-só:

Elemanalízis (%): ($\text{pta-NO}_2\text{-Bn}$)Cl $\times$ H_2O , $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{ClN}_4\text{O}_3\text{P}$ vegyületre számított értékek ($M = 346,75$): C, 45,03; H, 5,81; N, 16,16. Kísérletileg meghatározott értékek: C, 45,67; H, 4,939; N, 16,68.

4.3 Vízoldható tercier foszfinok Ru(II)-komplexeinek előállítása

4.3.1 $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$

Az irodalmi receptben^[11] írt reakcióidőt lerövidítettem azáltal, hogy metanol helyett acetont használtam oldószerül.

400,4 mg (0,653 mmol) $[\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\}_2]$ 40 ml acetonnal készült, előmelegített oldatához adtam 205,5 mg (1,309 mmol) pta 22 ml acetonnal

készült, szintén kissé megmelegített oldatát. Az így kapott tiszta, meggyipiros oldatot 20 percig melegítettem, majd lehűlés után csökkentett nyomáson bepároltam. Narancssárga anyagot kaptam (hozam: 580 mg; 96%). A komplex vízben, metanolban és kloroformban is jól oldódik. ^{31}P -NMR (0,5 M KCl, D_2O , 293 K): δ -35,5 (s) ppm. ^{31}P -NMR (CDCl_3 , 293 K): δ -36,2 (s) ppm.

4.3.2 $[\text{Ru}(\eta^2\text{-O}_2\text{CO})(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ (5)

Egy 100 ml-es Schlenk-edénybe összemértem 100 mg (0,216 mmol) $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ -t és 59,6 mg (0,431 mmol) K_2CO_3 -t és inert atmoszférában 20 ml előzőleg oxigénmentesített vizet adtam hozzá. A kezdetekben narancssárga oldatot 1 órán keresztül kevertem szobahőmérsékleten. A citromsárgává változott oldatból az oldószert csökkentett nyomáson eltávolítottam (60°C), és a visszamaradt anyagot 15 ml diklórmetánban feloldottam, majd szonikáltam. Az oldatot Hyflo Super Cel-rétegen átszűrtem, hogy megszabaduljak a kálium-karbonát feleslegétől. A szűrletből az oldószernak közel felét elpárologtattam, majd addig adagoltam hexánt a maradék oldathoz, amíg abból már nem vált ki több anyag. A szilárd anyagot szűrtem, és kétszer 10 ml hexánnal mostam, majd szárítottam. Hozam: 78 mg (80%).

^1H NMR (CD_3OD , 360 MHz) δ (ppm) 1,27 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6,8$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2,13 (s, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)$), 2,61 (m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4,24 (s, 6H, PCH_2N), 4,60 (s, 6H, NCH_2N), 5,76 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 5,7$ Hz, 2 H, C_6H_4), 5,88 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 5,7$ Hz, 2 H, C_6H_4); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_3OD , 90 MHz) δ (ppm) 17,5 (s, CCH_3), 22,1 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 31,8 (s, $\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$), 50,3 ($^1J_{\text{P-C}} = 15$ Hz, PCH_2N), 72,1 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 6$ Hz, NCH_2N), 86,0 (m, CH, *p*-cimol, aromás), 96,3 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)$ *p*-cimol, aromás) 104,4 (s, $\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$, *p*-cimol, aromás), 166,8 (s, CO_3); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_3OD , 145 MHz) δ (ppm) -33,6; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR

(D₂O, 145 MHz) δ (ppm) -33,2; ³¹P{¹H} NMR (CDCl₃, 145 MHz) δ (ppm) -34,4. IR (ν /cm⁻¹): 1663 (s), 1613 (s).

Elemanalízis (%): [Ru(η^2 -O₂CO)(pta)(η^6 -C₁₀H₁₄)] $\times$ 2H₂O, C₁₇H₃₀N₃O₅PRu vegyületre számított értékek (M = 488,48): C, 41,91; H, 6,11; N, 8,57. Kísérletileg meghatározott értékek: C, 41,80; H, 6,18; N, 8,60.

4.3.3 [Ru(η^2 -O₂CO)(η^6 -C₁₀H₁₄)(pta-Bn)]Cl (6)

Schlenk edénybe összemértem 50 mg (0,09 mmol) [RuCl₂(η^6 -C₁₀H₁₄)(pta-Bn)]Cl-t és 51 mg (0,18 mmol) Na₂CO₃ $\cdot$ 10H₂O-t és vákuum-Ar ciklus többszöri ismétlésével eltávolítottam az oxigént. Majd 6 ml előzőleg oxigénmentesített vizet adtam hozzá. Szobahőmérsékleten 48 óráig kevertem. Az oldat kezdetben narancssárga volt, 48 óra után citromsárga lett. A vizet csökkentett nyomáson eltávolítottam (60°C), a visszamaradt anyagot kevés kloroformban feloldottam, Hyflo Super Cel-en átszűrtem. A szűrlethez oxigénmentesített hexánt adtam nagy feleslegben, amíg már nem vált ki több anyag. A kivált citromsárga anyagot inerten szűrtem, és 3x10 ml éterrel mostam, majd szárítottam. Hozam: 50,2 mg, (52%).

³¹P NMR (145 MHz, D₂O, 25 °C) δ = -20,4 ppm.

¹H NMR (360 MHz, MeOD, 25 °C): δ = 1,33 (m, 6H, CHMe₂), 2,01 (s, 3H, CHMe), 2,24 (m, 1H, CHMe₂), 4,12-4,51 (m, 4H, PCH₂N), 4,64-5,16 (m, 4H, N⁺CH₂Ph és NCH₂N), 5,46 (m, 4H, NCH₂N⁺), 5,95 (d, *J* = 6.0 Hz, 4H, *p*-cimol CH), 7,34-7,58 (m, 5H, Ph) ppm. ¹³C NMR (90 MHz, D₂O, 25 °C) δ = 18,71 (s, Me); 23,21 (s, CHMe₂), 32,95 (s, CHMe₂), 45,80 (d, *J* = 14 Hz, PCH₂N), 51,95 (d, *J* = 24 Hz, PCH₂N⁺), 64,9 (s, N⁺CH₂Ph), 69,08 (s, NCH₂N), 75,59 (s, NCH₂N⁺), 84,35 és 84,12 (s, CH, *p*-cimol), 97,51 és 107,64 (s, C, *p*-cimol), 128,75 (s, C Ph), 129,75 és 130,32 és 138,14 (s, CH, Ph), 167,85 (s, O₂CO koordinált) ppm.

ESI-MS (+): A C₂₄H₃₃PN₃O₃Ru számolt *m/z*: 544,1303 Mért (vízben) *m/z*: 544,1299

4.3.4 $[\text{Ru}(\eta^2\text{-O}_2\text{CO})(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{mtppms-Na})]$ (7)

Schlenk edénybe összemértem 100 mg (0,137 mmol) $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{mtppms-Na})]$ -t és 78 mg (0,274 mmol) $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ -t és vákuum-Ar ciklus többszöri ismétlésével eltávolítottam az oxigént. Majd 6 ml előzőleg oxigénmentesített vizet adtam hozzá. Szobahőmérsékleten 48 óráig kevertem. Az oldat kezdetben narancssárga volt, 48 óra keverés után citromsárga lett. A vizet csökkentett nyomáson eltávolítottam (60°C), a visszamaradt anyagot kevés kloroformban feloldottam, Hyflo Super Cel-rétegen átszűrtem. A szűrlethez hexánt adtam nagy feleslegben, amíg már nem vált ki több anyag. A kivált citromsárga anyagot inerten szűrtem, 3x10 ml éterrel mostam, és Schlenk-edényben, argon atmoszféra alatt, fagyasztóban tároltam. Hozam: 54,33 mg, (53%).

^{31}P -NMR (145 MHz, D_2O , 25 °C): $\delta = 34,98$ ppm

^1H -NMR (360 MHz, MeOD, 25 °C): $\delta = 1,16$ (m, 6H, CHMe_2), 1,84 (s, 3H, CMe), 2,43 (m, 1H, CHMe_2), 5,30 (d, $J = 6,0$ Hz, 2 H, CH *p*-cimol), 5,21 (d, $J = 6,0$ Hz, 2H, CH *p*-cimol), 7,45-8,00 (m, 14H, mtpms) ppm.

^{13}C -NMR (90 MHz, MeOD, 25 °C): $\delta = 17,01$ (s, *Me*), 21,32 (s, CHMe_2), 31,06 (s, CHMe_2), 86,58 és 86,65 (s, CH, *p*-cimol), 96,71 és 107,39 (s, C, *p*-cimol), 144,44-126,06 (mtpms), 165,53 (s, O_2CO , koordinált) ppm.

ESI-MS(-): A $\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{PSO}_6\text{Ru}$ számolt m/z : 637,0388 mért (vízben) m/z : 637,0364

4.4 Rögzített ligandumok és katalizátorok előállítása

4.4.1 A pta rögzítése Merrifield gyantán

Egy 100 ml-es Schlenk-edényben 2,00 g Merrifield gyantát (a gyanta egy klórmetilézett sztirol-divinilbenzol kopolimer, 2% névleges divinilbenzol tartalommal; szemcsemérete 40–80 μm , Cl tartalma 1,0–0,1 mekv) 30 ml kloroformban 15 percig duzzasztottam. Keverés közben hozzáadtam 400 mg pta-t (2,55 mmol), és 5 órán keresztül forraltam a szuszpenziót. A reakció

befejeztével a módosított gyantát csökkentett nyomáson kiszűrtem; kloroformmal, majd éterrel mostam. Szárítás után a termék tömege: 2,93 g. A megkötődött pta mennyiségét elemanalízis mérésekből határoztam meg.

Elemanalízis:

Merrifield gyanta: 85,06% C; 7,189% H; 0,00% N; 0,038% S.

Merrifield gyanta és pta: 76,38% C; 7,335% H; 3,89% N; 0,047% S.

Meghatároztuk, hogy 1 g gyantán 0,926 mmol pta lett rögzítve.

4.4.2 Merrifield gyantán rögzített pta reakciója $[\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\}_2]$ kétmagvú komplexszel

Egy Schlenk-edénybe bémértem 1,00 g olyan Merrifield gyantát, mely 0,926 mmol pta-t tartalmaz és 20 ml kloroformmal 15 percig kevertem. Majd hozzáadtam 200 mg (0,326 mmol) $[\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\}_2]$ -t, mely vöröses-barna színnel oldódott. A rendszert három órán keresztül forraltam. Eközben az oldat fokozatosan elhalványult, a gyanta pedig vöröses árnyalatúvá vált. A kiszűrt szilárd anyagot kloroformmal, vízzel és éterrel mostam. A szárított termék tömege: 1,152 g.

Elemanalízis: Merrifield gyanta-ptá és Ru(II) komplex: 69,72% C; 6,681% H; 3,20% N; 0,101% S;

Az ICP-OES módszerrel meghatározott P- és Ru-tartalom alapján a gyanta 1 g-ján 0,55 mmol félszendvics Ru(II)-komplex alakul ki.

4.5 Ru(II)-komplexek és ligandumok azonosításához használt módszerek, műszerek

Az előállított komplexek összetételét és szerkezetét spektroszkópiai (NMR, ESI-MS, IR) és egyéb módszerekkel (elemanalízis, röntgenkristallográfia) állapítottam meg.

Az NMR spektroszkópiás méréseket (^1H ; ^{13}C ; ^{31}P) szobahőmérsékleten Bruker 360 MHz; Bruker 400 MHz készülékeken végeztem. A vegyületek kémiai eltolódás értékek meghatározásához referenciaként 85%-os

foszforsavat használtam fel (^{31}P), és DSS-t (4,4-dimetil-4-szilapentán-1-szulfonsav nátrium sója) alkalmaztam. A CDCl_3 (7,26 ppm) és a D_2O (4,81 ppm) esetében a deuterio oldószerben jelenlevő nem deuterált oldószerek jeleit is alkalmaztam referenciaként. A kapott spektrumokat TopSpin 3.5 (Bruker Biospin GmbH, Karlsruhe, Németország) szoftverrel értékeltem ki.

Az elemanalízis méréseket Dr. Kiss Attila egyetemi docens (Debreceni Egyetem Szerves Kémiai Tanszék) végezte ElementarVario Micro (CHNS) készülékkel.

A $[\text{Ru}(\eta^2\text{-O}_2\text{CO})(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]\times 2\text{H}_2\text{O}$ komplexhez, a $[\text{pta-Bn-}p\text{-CH}_3]\text{Cl}$, valamint a $[\text{pta-Bn-}p\text{-Cl}]\text{Cl}$ ligandumokhoz tartozó röntgendiffrakciós mérések adatait Dr. Bényei Attila egyetemi docens (Debreceni Egyetem Fizikai Kémiai Tanszék) gyűjtötte Bruker-Nonius gyártmányú, MACH-3 típusú négykörös egykristály diffraktométeren, $\text{Mo K}\alpha$ sugárzással, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, ω -2 θ módszerrel. A szerkezeteket Dr. Udvardy Antal egyetemi adjunktus SIR-97 programokkal^[107] használatával oldotta meg. A teljes mátrixon F^2 -en minden nem-hidrogén atomra történt anizotróp legkisebb négyzetes finomítás a SHELXL programmal^[108a,b] történt. A hidrogén atomok pozíciókat a feltételezett geometria alapján számoltuk. A molekulaszervezetek publikációs anyagát a WINGX^[109] az OLEX^{2[110]} a publCIF^[111] és a Mercury^[112] programokcsomagok segítségével készítettük el.

Az ICP-OES méréseket Dr. Baranyai Edina egyetemi adjunktus végezte (Debreceni Egyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék) ICP-OES 5100 (Agilent Technologies) műszeren.

4.6 Katalitikus kísérletek kivitelezése

4.6.1 Nitrilek hidratálása

Visszafolyós hűtővel ellátott kis térfogatú (12 ml) edénybe bemértem 0,05 mmol Ru-komplexet (*transz*-[RuCl₂(pta)₄], *cisz*-[RuCl₂(dmsO)₄], (*mer-transz*-[RuCl₂(OH₂)(pta)₃], [$\{\text{Ru}(\text{pta})_3\}_2(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}$], [RuCl₂{(η^6 -C₁₀H₁₄)}₂], [RuCl₂(η^6 -C₁₀H₁₄)(pta-Bn)]Cl, [RuCl₂(η^6 -C₁₀H₁₄)(pta)], RuCl₃·H₂O), valamint 0,15 mmol foszfint (pta, (pta-Bn)Cl, (pta-Me)CF₃SO₃, mtpms-Na, (pta-Bn-*p*-R)Cl; R=CH₃, Cl, NO₂, *t*Bu) és feloldottam 3 ml vízben. Majd hozzáadtam 1 mmol nitrilt. 100°C-on kevertem a rendszert. A reakció befejeztével 50 µl mintát vettem ki a forró reakcióelegyből, és 3x2 ml diklórmétánnal extraháltam. Az egyesített szerves fázis 1,5 ml-ét egy olyan Pasteur pipettán áramoltattam át, mely két vattaréteg között vízmentes MgSO₄-t tartalmazott. A víz- és egyéb szennyeződésektől ilyen módon megtisztított oldatot közvetlenül, hígítás nélkül használtam fel gázkromatográfiás analízisre.

4.6.2 Okt-1-én-3-ol redox izomerizációja homogén és szilárd hordozón rögzített Ru(II)-foszfaurotropin komplexekkel

Schlenk-edényben 4,6 ml vizet oxigénmentesítettem, majd feloldottam benne 0,04 mmol Na₂CO₃-ot. Az oldathoz hozzámértem 0,02 mmol [RuCl₂(η^6 -C₁₀H₁₄)P] (P = pta; (pta-Bn)Cl; Merrifield-pta) komplexet, és további 15 percig kevertem. Okt-1-én-3-olt (0,31 ml; 2,02 mmol) adtam az elegyhez, majd három órán keresztül, 75°C-on kevertem a rendszert. A reakció befejeztével a terméket 4,6 ml hexánnal extraháltam. A szerves fázist egy olyan Pasteur pipettán áramoltattam át, mely két vattaréteg között vízmentes MgSO₄-t tartalmazott. A víz- és egyéb szennyeződésektől ilyen módon megtisztított oldatot közvetlenül, hígítás nélkül használtam fel gázkromatográfiás analízisre.

4.6.3 Oxovegyületek redukciója 2-propanolról történő hidrogénátviteli reakcióban

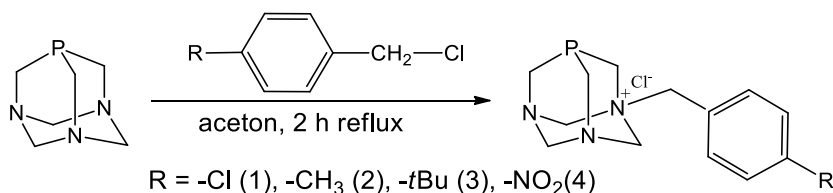
Schlenk-edénybe összemértem 0,01 mmol $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{P}]$ -t (P = pta; (pta-Bn)Cl; *mtpms*-Na; Merrifield gyantán rögzített pta) és a bázist (Na_2CO_3 , HCOONa , KOH) szilárdan, majd kivákuumoztam. Majd feloldottam 9,25 ml előzőleg oxigénmentesített 2-propanolban és 15 percig kevertettem. Ezt követően olajfürdőbe raktam és 10 perc elteltével hozzáadtam 1 mmol szubsztrátumot ($[\text{Sz}]:[\text{K}]=100:1$). Visszafolyós hűtővel ellátott Schlenk-edényben, 1 órán keresztül 82°C -on forraltam.

5. Eredmények és értékelésük

5.1 1,3,5-triaza-7-foszfadamantán *N*-alkilezett származékainak és a $[\text{Ru}(\eta^2\text{-O}_2\text{CO})(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ komplexnek az előállítása, valamint jellemzése

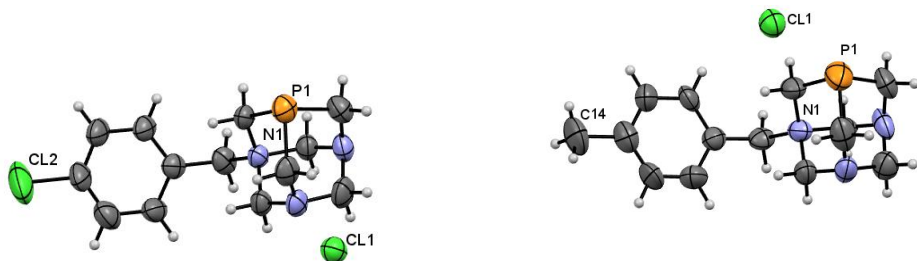
5.1.1 *N*-alkilezett pta-származékok

A 5.2 fejezetben tárgyalt katalitikus reakciók egy részében az *N*-benzil pta kitüntetett szerepet kapott. Úgy gondoltam, hogy ennek megértését olyan *N*-alkilezett pta származékok alkalmazása is elősegítheti, amelyeknek előállításához a benzil-klorid *para*-helyzetben szubsztituált ($\text{R} = \text{Cl}, \text{CH}_3, t\text{Bu}, \text{NO}_2$) változatait használtam (18. ábra).



18. ábra: Különbözően szubsztituált *N*-benzilezett pta származékok előállítása

Az $\text{R} = t\text{Bu}$ -, NO_2 -csoportokat tartalmazó ligandumok bromid sója már ismert az irodalomban, az $\text{R} = \text{Cl}$ - és CH_3 -csoportokat tartalmazó *N*-alkil pta származékokat azonban még nem írták le. Ezeket egykristályként is elkülönítettem, és molekulaszervezetüket röntgendiffrakciós módszerrel határoztuk meg (19. ábra).



19. ábra: A $[\text{pta-Bn-p-Cl}]\text{Cl}$ (1) és a $[\text{pta-Bn-p-CH}_3]\text{Cl}$ (2) molekulaszervezetei

(ORTEP diagram, az ellipszoidok a nem-hidrogén atomok esetében 50%-os valószínűségi szintet jelölnek)

1. táblázat: A [pta-Bn-*p*-Cl]Cl (**1**) és a [pta-Bn-*p*-CH₃]Cl (**2**) vegyületek röntgenkristallográfiai adatai

	Cl	CH ₃
Összegképlet	C ₂₆ H ₃₆ Cl ₄ N ₆ P ₂	C ₂₈ H ₄₂ Cl ₂ N ₆ P ₂
Molekulatömeg (g/mol)	636,35	595,51
Kristály rendszer	monoklin	monoklin
Térceport	<i>Cc</i>	<i>Cc</i>
Szín/morfológia	színtelen, blokk	színtelen, blokk
a [Å]	8,003(2)	7,988(3)
b [Å]	35,992(11)	21,339(11)
c [Å]	11,176(11)	18,256(8)
α [°]	90	90
β [°]	110,77(4)	102,57(4)
γ [°]	90	90
V [Å ³]	3010(3)	3037,00(2)
Z	4	4
Reflexiók száma	2691 [R _{int} =0,0703]	3138 [R _{int} =0,0147]
Egyedi reflexiók száma	1314	2935
Adatok/megkötés/paraméter	1341/2/343	2935/2/346
R _I =	0,0637	0,0858
wR ₂	0,1606	0,2172
GOF	1,096	1,1260

2. táblázat: A (pta-Bn)Cl×H₂O, [pta-Bn-*p*-Cl]Cl (**1**) és a [pta-Bn-*p*-CH₃]Cl (**2**) vegyületek legfontosabb kötéstávolságai(Å) és szögei(°)

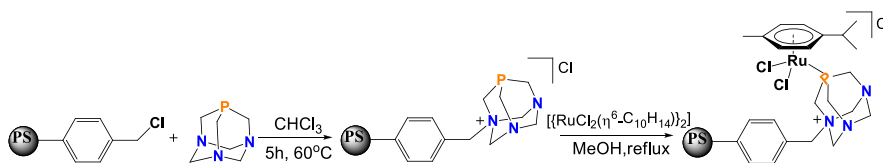
(pta-Bn)Cl×H ₂ O ^[113]		[pta-Bn- <i>p</i> -Cl]Cl (1)		[pta-Bn- <i>p</i> -CH ₃]Cl (2)	
kötéstávolságok(Å)					
P1-C1	1,868	1,897	1,882	1,832	1,827
P1-C2	1,788	1,816	1,880	1,880	1,866
P1-C3	1,828	1,857	1,870	1,870	1,829
N1-C1	1,483	1,487	1,519	1,519	1,529
N1-C4	1,538	1,451	1,548	1,548	1,513
N1-C5	1,559	1,548	1,516	1,516	1,510
N1-C17	1,587	1,477	1,553	1,553	1,553
C17-C11	1,496	1,486	1,505	1,505	1,529
C-Cl/ C-Me	-	1,731	1,521	1,521	1,527
kötésszögek(°)					
P1-C1-N1	115,7	115,02	109,33	112,91	114,28
C1-P1-C2	96,53	94,60	96,86	97,12	95,96
C1-P1-C3	94,96	97,17	97,48	95,91	95,82
C2-P1-C3	99,46	97,43	98,98	95,14	95,34
C4-N1-C17	112,8	114,10	112,04	113,03	112,21

C5-N1-C17	111,1	111,72	109,39	110,15	106,42
C1-N1-C17	106,1	106,23	106,37	111,30	109,99
C1-N1-C4	110,2	114,10	109,00	110,15	109,52
C1-N1-C5	108,0	111,72	109,98	109,53	112,21
C4-N1-C5	108,5	106,72	108,98	111,30	111,30
N1-C17-C11	109,85	112,59	114,75	113,47	112,78
C-C-C	120,4	121,56	118,52	118,45	118,25
C-Cl/Me-C	-	121,03	123,92	121,07	119,28
C-Cl/Me-C	-	117,36	117,39	120,47	122,45

Az irodalomban ismert (pta-Bn)Cl egy vízmolekulával kristályosodik, míg az általam előállított **(1)** és **(2)** vegyületek nem tartalmaznak oldószer molekulát. A benzil-pta származék triklin P–1 kristályrendszerben kristályosodik, míg a *p*-szubsztituált származékok monoklin CC rendszerben. Az utóbbiak elemi cellájában két kationos ligandum és két kloridion foglal helyet. A kvaternel ammóniumsók legfontosabb kötéstávolságait és kötésszögeit a 2. táblázat tartalmazza. Ezek az adatok jól mutatják a pta adamantán váz jellegű merev szerkezetét, valamint az is kitűnik, hogy a benzil gyűrű helyzetét nem befolyásolja a klór, illetve a metil-csoport jelenléte.

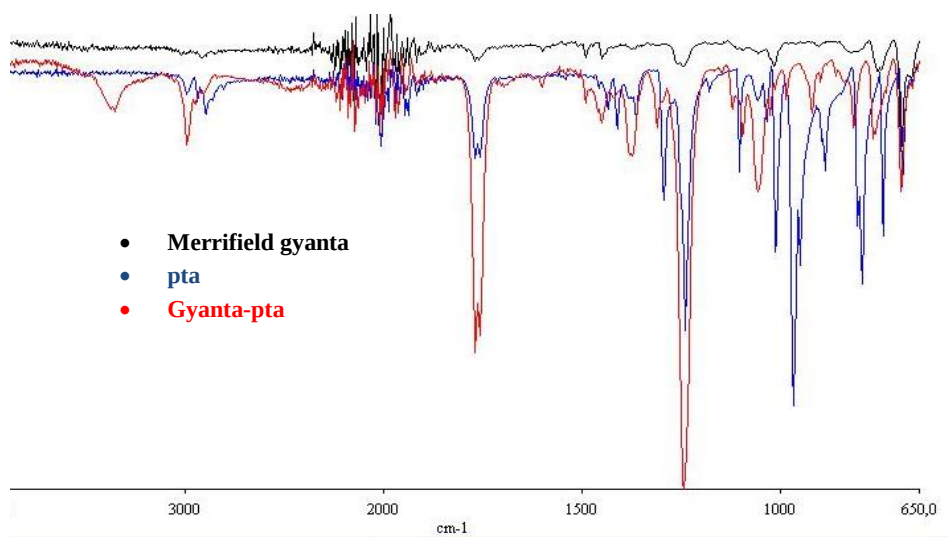
5.1.2 Az 1,3,5-triaza-7-foszfa-adamantán (pta) rögzítése Merrifield gyantához és annak felhasználása félszendvics Ru(II)-komplex kialakítására

A pta benzil-kloriddal való alkilezése adta az ötletet, hogy hasonló reakció a Merrifield gyanta klórmetil-fenil csoportjával is kivitelezhető. Ehhez a foszfin kloroformos oldatát öt órán keresztül forraltam a klórmetil-fenil csoportokat (~1 mmol/g) tartalmazó Merrifield gyantával (20. ábra).

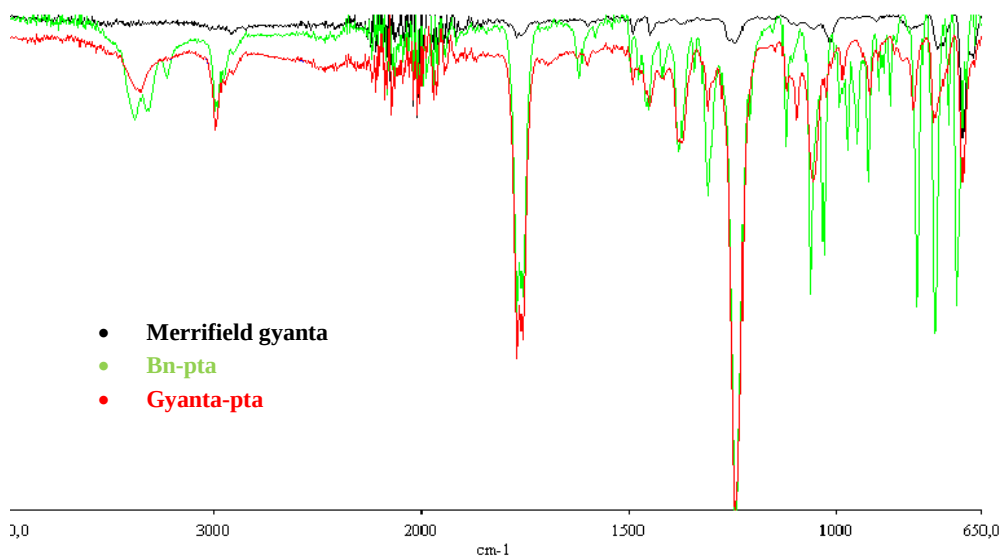


20. ábra: Rögzített $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta-Bn})]^+$ félszendvics komplex kialakítása Merrifield gyanta felületén

A kovalens kötéssel rögzített pta jelenlétét IR-spektroszkópiával igazoltam (21. ábra).



21. ábra: Merrifield gyanta összehasonlítása a rögzített foszfint tartalmazó gyantával, illetve a szabad pta-val



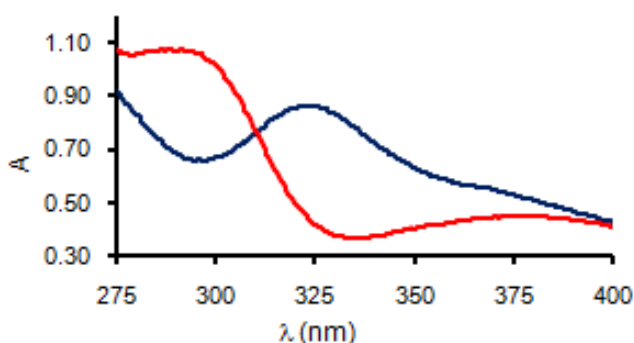
22. ábra: Merrifield gyanta összehasonlítása a rögzített foszfint tartalmazó gyantával, illetve a szabad (pta-Bn)Cl-dal

Az IR spektrumokon egyértelműen látható, hogy a kiindulási Merrifield gyantához képest a rögzített foszfint tartalmazó gyanta spektrumában megjelentek a pta-ra: 1250 cm^{-1} , 1750 cm^{-1} illetve 3000 cm^{-1} és a benzil csoportra: 3300 cm^{-1} körüli, jellemző rezgési sávok (22. ábra).

Az égetéses elemanalízissel meghatározott nitrogén tartalom alapján határoztam meg az átlagos $0,926\text{ mmol pta/1 g gyanta}$ értéket. A módosított gyantát a $[\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\}_2]$ metanolos oldatával forralva rögzített, félszendvics Ru(II)-komplexet nyertem. Kísérleteim arra nézve, hogy a $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ komplexben kötött foszfint alkilezzem, nem jártak sikerrel egyik alkalmazott oldószerben sem (aceton, metanol, kloroform). P. Servin és munkatársai azonban rögzíteni tudták a $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ -t oly módon, hogy a komplexben kötött pta-t *N*-alkilezték a klórmetyl végcsoportokat tartalmazó többgenerációs dendrimerekkel^[34].

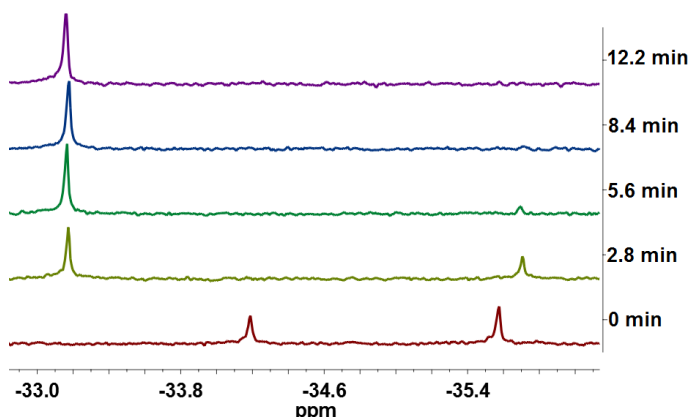
5.1.3 $[\text{Ru}(\eta^2\text{-O}_2\text{CO})(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ előállítása, valamint jellemzése

Szabad szemmel is jól látható, hogy a $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ vizes oldatának kezdeti narancssárga színe ($\lambda_{\text{max}} = 325\text{ nm}$) fokozatosan citromsárgává ($\lambda_{\text{max}} = 292\text{ nm}$) változik két ekvivalens Na_2CO_3 hatására, mely jelenséget UV-spektroszkópiával is megvizsgáltam (23. ábra).



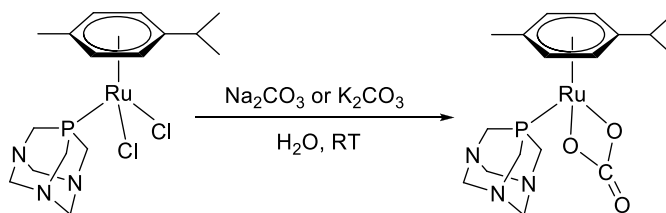
23. ábra: A $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ vizes oldatának (kék) és Na_2CO_3 -os oldatának (piros) UV-spektruma ($[\text{Ru}] = 0,001\text{M}$).

A reakciót ^{31}P -NMR spektroszkópiával is követtem, ahol azt tapasztaltam, hogy a $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ jellemző ^{31}P eltolódásán ($\delta = -35,5$ ppm) és a hidrolízisével képződő $[\text{RuCl}(\text{H}_2\text{O})(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]^+$ eltolódásán ($\delta = -34,2$ ppm) kívül, egy új jel jelenik meg a Na_2CO_3 hatására $\delta = -33,2$ ppm-nél, ami 12 perc elteltével egyedüli jelként van jelen (24. ábra).



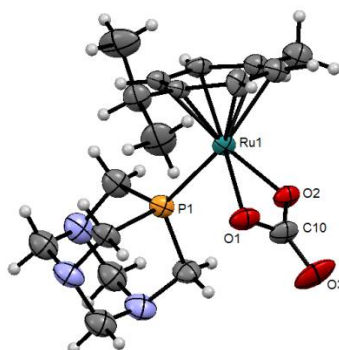
24. ábra: A $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ és 2 ekv. Na_2CO_3 reakciójának követése ^{31}P -NMR spektroszkópiával ($[\text{Ru}] = 0.005$ mmol; D_2O)

Mindezt a 25. ábrán látható ligandumcsere reakcióval értelmeztem, és elkülönítettem a karbonát iont tartalmazó Ru(II)-félszendvics komplexet. Az új komplexet különböző spektroszkópiai módszerekkel (^1H , ^{13}C , ^{31}P -NMR, UV-Vis) jellemeztem, és összetételét elemanalízissel igazoltam.



25. ábra: $[\text{Ru}(\eta^2\text{-O}_2\text{CO})(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ képződése

A $[\text{Ru}(\eta^2\text{-O}_2\text{CO})(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ kloroformos oldatára hexánt rétegezve egy éjszaka alatt, -18°C -on citromsárga lemezes kristályok alakultak ki. Röntgendiffrakciós módszerrel meghatároztuk az egykristályként elkülönített $[\text{Ru}(\eta^2\text{-O}_2\text{CO})(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 26. ábrán látható röntgenszerkezetét.



26. ábra: $[\text{Ru}(\eta^2\text{-O}_2\text{CO})(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**5**) komplex röntgenszerkezete
(Az ábrán az ellipszoidok 50%-os valószínűségi szintet jelölnek)

Legfontosabb kötéshosszak (Å) és kötésszögek (°): Ru(1)–P(1), 2,309(5); Ru(1)–O(1), 2,115(12); Ru(1)–O(2), 2,073(13); O(1)–C(10), 1,26(2); O(2)–C(10), 1,36(2); O(3)–C(10), 1,25(2); O(1)–Ru(1)–O(2), 62,4(5); C(10)–O(1)–Ru(1), 93,4(12); C(10)–O(2)–Ru(1), 92,4(13); O(1)–C(10)–O(2), 111,6(18); O(1)–C(10)–O(3), 126(2); O(2)–C(10)–O(3), 122(2); O(1)–Ru(1)–P(1), 81,9(4); O(2)–Ru(1)–P(1), 86,1(4).

3. táblázat: A $[\text{Ru}(\eta^2\text{-O}_2\text{CO})(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ röntgenkristallográfiai adatai

$[\text{Ru}(\eta^2\text{-O}_2\text{CO})(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5)	
Összegképlet	$\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{O}_5\text{PRu}$
Molekulatömeg (g/mol)	488,48
Kristály rendszer	ortorombos
Térceport	$P2_12_12_1$
Szín/morfológia	citromsárga, lemezes
a [Å]	6,608(1)
b [Å]	15,501(2)
c [Å]	19,849(3)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
V [Å ³]	2033,1(5)
Z	4
Reflexiók száma	2056 [$R_{\text{int}}=0,026$]
Egyedi reflexiók száma	2006
Adatok/megkötés/paraméter	2006/319/259
R_1 =	0,079
wR_2	0,178
GOF	0,974

Az aszimmetrikus egység egy Ru-komplex molekulát és két vízmolekulát tartalmaz, a szerkezetet a meghosszabbított H-kötés hálózat stabilizálja. A karbonátion kétfogú ligandumként koordinálódik a Ru(II)-ionhoz és a háromlábú zongoraszék geometriájú komplexben a *p*-cimol mellett a pta is koordinálódik. A pta a P atomján keresztül kapcsolódik Ru–P kötéstávolság 2.309(5) Å. Ez a kötés valamivel hosszabb, mint a $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ esetében, ahol 2,296 (2) és a 2,298 (3) Å az aszimmetrikus egység két molekulájában^[114]. A pta ligandumon belüli kötéshosszak és kötés szögek nem különböznek szignifikánsan a $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ -ben lévőtől. Az exociklusos CO-kötés a Ru ($\eta^2\text{-O}_2\text{CO}$) egységben O(3)–C(10) = 1,25(2) Å-val szignifikánsan rövidebb, mint a két endociklusos CO távolság, O(1)–C(10) = 1,26(2) Å és O(2)–C(10) = 1,36(2) Å. A Ru ($\eta^2\text{-O}_2\text{CO}$) fragmens síkbeli elrendezését a négytagú gyűrű (359,79°) és a szénatom (359,89°) körüli szögek összegei jelzik, amelyek mindegyike lényegében 360°. Ez a sík körülbelül merőleges a Ru–P kötésre: O(1)–Ru(1)–P(1) = 81,9°, és O(2)–Ru(1)–(1) = 86,1°. Az összes paraméter jó egyezést mutat a $[\text{Ru}(\eta^2\text{-O}_2\text{CO})(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ -hez hasonló, de különböző arén csoportot és foszfin ligandumokat tartalmazó komplexek korábban meghatározott értékeivel^{[115][116][117]}.

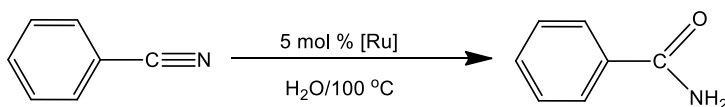
A $[\text{Ru}(\eta^2\text{-O}_2\text{CO})(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ előállításához hasonlóan szilárd formában elkülönítettem a $[\text{Ru}(\eta^2\text{-O}_2\text{CO})(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta-Bn})]\text{Cl}$ -t **(6)** és $[\text{Ru}(\eta^2\text{-O}_2\text{CO})(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{mtppms-Na})]$ -t **(7)** is, de egykristályt nem sikerült kinyernem.

5.2 Katalitikus reakciók

5.2.1 Nitrilek hidratálása Ru (II)-komplexekkel

Az irodalmi áttekintésben említettem, hogy mind a $[\text{RuCl}_2(\text{pta})_4]^{[59]}$, mind a $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-arén})(\text{P})]$ ($\text{P}=\text{pta}$, $(\text{pta-Bn})\text{Cl}$) katalizálja a nitrilek hidratálását^[55]. Ezeknek a reakcióknak a kivitelezését egyszerűsíteni, ha a preparált komplexeket in situ katalizátorokkal helyettesíthetnénk.

A $[\text{RuCl}_2(\text{pta})_4]$ -t leggyakrabban úgy állítják elő, hogy a hidratált RuCl_3 és a feleslegben adagolt pta etilalkoholos oldatát több óráig forralják. Azt feltételeztük, hogy ugyanez a reakció a hidratálás körülményei (27. ábra) között is lejátszódik.



27. ábra: Benzonitril hidratálása R(II)-komplexekkel

NMR mérésekkel igazoltam, hogy a hidratált RuCl_3 -t és a pta-t $n_{\text{pta}}/n_{\text{Ru}}=3$ arányban tartalmazó vizes oldatban egy óra forralást követően sem, de az $n_{\text{pta}}/n_{\text{Ru}}=5$ arányú oldatokban megjelennek a $[\text{RuCl}_2(\text{pta})_4]$ -re jellemző jelek. A 4. táblázat 2. és 3. sorának összehasonlításából is az adódik, hogy három pta jelenlétében nem alakul ki katalitikusan aktív részecske. Öt pta alkalmazásakor már jut foszfin a Ru(III)-részecske redukciójára és a maradék pta koordinálódására, de ennek az oldatnak a hatékonysága kisebb, mint a $[\text{RuCl}_2(\text{pta})_4]$ -é (4. táblázat: #1 és #3).

4. táblázat: Benzonitril hidratálása Ru(II)-pta/pta-Bn komplexekkel

#	Katalizátor	$[\text{Ru}]:[\text{pta}]:$ $[(\text{pta-Bn})\text{Cl}]$	Konverzió (%)		
			1 h	2 h	3 h
1	<i>transz</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{pta})_4]$	1:4:0	35	70	87
2	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 3 \text{ pta}$	1:3:0	0	0	0
3	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 5 \text{ pta}$	1:5:0	21	46	55
4	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 5 (\text{pta-Bn})\text{Cl}$	1:0:5	4	14	24
5	$[\{\text{Ru}(\text{pta})_3\}_2(\mu\text{-Cl})_3]\text{Cl}$	1:3:0	81	84	89
6	$[\{\text{Ru}(\text{pta})_3\}_2(\mu\text{-Cl})_3]\text{Cl} + 2 \text{ pta}$	1:4:0	96	98	99
7	$[\{\text{Ru}(\text{pta})_3\}_2(\mu\text{-Cl})_3]\text{Cl} + 2 (\text{pta-Bn})\text{Cl}$	1:3:1	99	99	99
8	<i>mer-transz</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{OH}_2)(\text{pta})_3]$	1:3:0	29	65	80
9	<i>mer-transz</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{OH}_2)(\text{pta})_3] + \text{pta}$	1:4:0	43	91	99

10	<i>mer-transz</i> -[RuCl ₂ (OH ₂)(pta) ₃] + (pta-Bn)Cl	1:3:1	90	94	98
11	<i>transz</i> -[RuCl ₂ (pta) ₄] + (pta-Bn)Cl	1:4:1	94	95	98
12	<i>in situ cisz</i> -[RuCl(OH ₂)(pta) ₄] ⁺ és <i>cisz</i> -[RuCl ₂ (pta) ₄]	1:4:0	3	13	29
13	<i>cisz</i> -[RuCl ₂ (pta) ₄]* (+5 ekv. NaCl)	1:4:0	14	47	64
14	<i>transz</i> -[RuCl ₂ (pta) ₄] (+5 ekv. NaCl)	1:4:0	17	41	87

Körülmények: n_{Ru} = 5·10⁻⁵ mol, [(pta-Bn)Cl]:[Ru]=3, n_{szubsz.} = 1·10⁻³ mol, V_{H₂O}=3 ml,

T=100°C (reflux)

* a katalizátort úgy állítottuk elő, hogy a *transz*-[RuCl₂(pta)₄] vizes oldatát 20 percig megvilágítottuk

Még kisebb az aktivitás abban a rendszerben, amelyben pta helyett azonos arányban (pta-Bn)Cl-t alkalmaztunk (4. táblázat: #4). Egy nemrégiben megjelent cikkben Frost és munkatársai a RuCl₃·3H₂O és 1-15 ekvivalens pta reakciójában keletkező katalizátor rendszerek benzonitril hidratálásában mutatott hatékonyságát tárgyalja. Vizsgálataik alapján a pta mennyiségének növelésével egyenes arányban nő a konverzió, a maximum, 99% konverziót 24 óra alatt hat ekvivalens pta jelenlétében érték el^[61]. Öt ekvivalens pta alkalmazása során a konverzió 59% lett 7 óra alatt, kísérleteim alapján ugyanennyi pta-t alkalmazva a reakció már 3 óra alatt eléri az 55%-os konverziót.

Mivel Frost és munkatársai észlelték, hogy a hidratálás során a *transz*-[RuCl₂(pta)₄]-ból disszociál egy foszfin^[59], célszerű volt a *mer-transz*-[RuCl₂(OH₂)(pta)₃] katalitikus hatását is megvizsgálni. Erről a komplexről bizonyítottuk, hogy vízben, reflux hőmérsékleten [{Ru(pta)₃}₂(μ-Cl)₃]Cl-ná alakul^[4], így a 100°C-on végzett hidratálás során e dinukleáris komplex képződésével is számolni kell. Kimutattam, hogy mind a [{Ru(pta)₃}₂(μ-Cl)₃]Cl, mind a *mer-transz*-[RuCl₂(OH₂)(pta)₃] is katalizálják a nitrilek hidratálását, bár utóbbi hatékonysága a várttal ellentétben kisebb, mint a *transz*-[RuCl₂(pta)₄]-é (4. táblázat: #8, 5 és #1). Kísérleteim során arra is rámutattam, hogy mindhárom komplex aktivitása fokozható pta vagy (pta-Bn)Cl hozzáadásával, melyek közül az utóbbinak nagyobb a sebességnövelő hatása (4. táblázat: #7, 10, 11).

A *transz*-[RuCl₂(pta)₄] vizes oldatának 20 percen át UV lámpával történő besugárzása *cisz*-[RuCl₂(pta)₄] és *cisz*-[RuCl(OH₂)(pta)₄] 1:3 arányú oldatát eredményezte. Ez az oldat a *transz*-[RuCl₂(pta)₄]-nél sokkal rosszabb katalitikus aktivitást mutatott (4. táblázat: #12). A *cisz*-[RuCl(OH₂)(pta)₄]⁺ keletkezését visszaszorította a kiindulási oldathoz adagolt öt ekvivalens nátrium-klorid, azonban a *cisz*-[RuCl₂(pta)₄] még önmagában sem érte el a *transz*-[RuCl₂(pta)₄] által ugyanilyen körülmények között produkált katalitikus aktivitást (4. táblázat: #13, 14).

A RuCl₃ helyett *cisz*-[RuCl₂(dmso)₄]-t is alkalmaztam Ru-forrásként. E komplexről bizonyították, hogy már szobahőmérsékleten pta-komplexekeket alakít ki vizes oldatban^[14]. A nitril hidratálást azonban nem katalizálta sem önmagában, sem három ekvivalensnyi mono-, illetve triszulfonált foszfin jelenlétében (5. táblázat: #2, 3). Azonban ha helyettük foszfaurotropint vagy származékait (L = pta; (pta-Me)CF₃SO₃; dapta; (pta-Bn)Cl) használtam, jelentős mennyiségű benzamid képződött, melynek mértéke meghaladta a [RuCl₂(pta)₄] katalizátorral leírt konverziót (v.ö. 5. táblázat: #1, és #5, 7, 9).

5. táblázat: Benzonitril átalakítása benzamiddá különböző vízzoldható Ru(II)-foszfin katalizátorokkal

#	Katalizátor	Konverzió (%)		
		1 h	2 h	3 h
1	<i>transz</i> -[RuCl ₂ (pta) ₄]	35	70	87
2	[RuCl ₂ (dmso) ₄] + 3 mtppps-Na	0	0	0
3	[RuCl ₂ (dmso) ₄] + 3 mtppts-Na ₃	0	0	0
4	[RuCl ₂ (dmso) ₄] + 2 pta	20	43	62
5	[RuCl ₂ (dmso) ₄] + 3 pta	45	78	93
6	[RuCl ₂ (dmso) ₄] + 2 (pta-Bn)Cl	75	90	95
7	[RuCl ₂ (dmso) ₄] + 3 (pta-Bn)Cl	99	99	100
8	[RuCl ₂ (dmso) ₄] + 3 (pta-Me)CF ₃ SO ₃	16	36	78
9	[RuCl ₂ (dmso) ₄] + 3 dapta	51	69	91
10	<i>cisz-cisz-transz</i> -[RuCl ₂ (dmso) ₂ (pta) ₂]	0	13	46
11	<i>cisz-cisz-transz</i> -[RuCl ₂ (dmso) ₂ (pta) ₂] + pta	2	56	79
12	<i>cisz-cisz-transz</i> -[RuCl ₂ (dmso) ₂ (pta) ₂] + (pta-Bn)Cl	99	99	99
13	[RuCl ₂ (dmso) ₂ (pta-Bn) ₂]Cl ₂	15	34	62
14	[RuCl ₂ (dmso) ₂ (pta-Bn) ₂]Cl ₂ + pta	99	99	99
15	[RuCl ₂ (dmso) ₂ (pta-Bn) ₂]Cl ₂ + (pta-Bn)Cl	99	99	99

Körülmények: n_{Ru} = 5 · 10⁻⁵ mol, n_{szubsz.} = 1 · 10⁻³ mol, V_{H₂O} = 3 ml, T = 100°C (reflux)

Mind közül a legaktívabbnak a $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4] + 3 (\text{pta-Bn})\text{Cl}$ katalitikus rendszer bizonyult, mellyel 1 óra alatt 99%-os átalakulás érhető el (5. táblázat #7). Meglepő módon az izolált $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{pta})_2]$, ill. $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{pta-Bn})_2]\text{Cl}_2$ kevésbé hatékony, mint az ugyanolyan összetételű *in situ* katalizátor (v.ö. 5. táblázat: #4 és 10, ill. #6 és 13), de azok aktivitása is növelhető egy ekvivalens foszfin hozzáadásával (v.ö. 5. táblázat: #10 és 11, 12, ill. #13 és 14, 15).

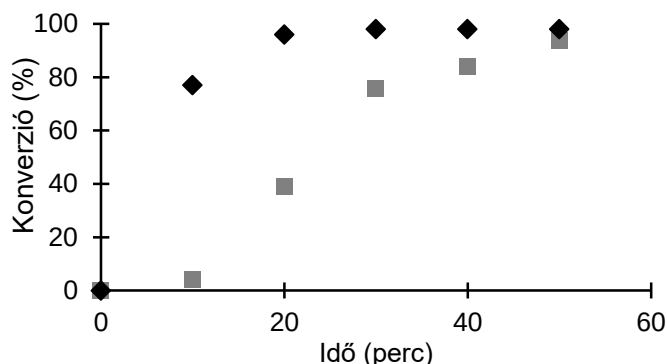
Hasonló megállapításokat tettem akkor is, ha Ru-forrásként $[\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\}_2]$ -t alkalmaztam. Korábban már igazolták, hogy pta-val vizes közegben *in situ* $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ -t alkot^[118]. Gimeno és mts-i pedig bizonyították, hogy a $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$, de főként a $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta-Bn})]\text{Cl}$ katalizálja a nitrilek hidratálását^[151]. Azt tapasztaltam azonban, hogy a preparált komplex aktivitása növelhető (pta-Bn)Cl hozzáadásával, de az azonos $n_{\text{P}}/n_{\text{Ru}}$ arányú rendszereket összehasonlítva az *in situ* katalizátorok hatékonyabbak (6. táblázat: #3 és 6).

6. táblázat: Benzonitril hidratálása *in situ* és preprált Ru(II)-komplexekkel

#	Katalizátor	Ru:P	Konverzió* (%)	TOF (h^{-1})
1	$[\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\}_2] + 2 (\text{pta-Bn})\text{Cl}$	1:1	65	13.0
2	$[\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\}_2] + 4 (\text{pta-Bn})\text{Cl}$	1:2	95	19.0
3	$[\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\}_2] + 6 (\text{pta-Bn})\text{Cl}$	1:3	99	19.8
4	$[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta-Bn})]\text{Cl}$	1:1	23	4.6
5	$[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta-Bn})]\text{Cl} + (\text{pta-Bn})\text{Cl}$	1:2	86	17.2
6	$[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta-Bn})]\text{Cl} + 2 (\text{pta-Bn})\text{Cl}$	1:3	98	19.6

Körülmények: $n_{\text{Ru}} = 5 \cdot 10^{-5}$ mol, $n_{\text{szubsz.}} = 1 \cdot 10^{-3}$ mol, $V_{\text{H}_2\text{O}} = 3$ ml, $T = 100^\circ\text{C}$ (reflux), $t = 1\text{h}$; *GC

Az *in situ* rendszerek esetén $n_{\text{P}}/n_{\text{Ru}} = 3$ arány bizonyult a legjobbnak (TOF: $19,8 \text{ h}^{-1}$), de $t \leq 1\text{h}$ időtartamban végzett vizsgálatok alapján aktivitása nem éri el a $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4] + 3 (\text{pta-Bn})\text{Cl}$ rendszerét. Utóbbi rendszerrel ugyanis már fél óra alatt teljes átalakulás tapasztalható, és indukciós periódus sem jellemzi a kinetikai görbét (28. ábra).



28. ábra: A benzonitril hidratálása [(pta-Bn)Cl]:[Ru]=3 összetételű vizes oldatokkal

(Ru=[RuCl₂(dmsO)₄], (◆); [{RuCl₂(η⁶-C₁₀H₁₄)]₂}, (■))

Körülmények: n_{Ru} = 5 · 10⁻⁵ mol, [(pta-Bn)Cl]:[Ru]=3, n_{szubsz.} = 1 · 10⁻³ mol, V_{H₂O}=3 ml,

T = 100°C (reflux)

A [RuCl₂(dmsO)₄] komplex nagyobb aktivitását az is jelzi, hogy T = 90°C-on 98%, T = 80°C-on 21%-os konverzió mérhető, míg ugyanezen a hőmérsékleteken a félszendvics Ru(II)-kompleksszel 73%-os illetve 11%-os átalakulást tapasztaltam (T ≤ 70°C hőmérsékleteken nem észlelhető hidratálás) (7. táblázat).

7. táblázat: A hőmérséklet hatása az *in situ* katalizátorok által katalizált benzonitril hidratálására [RuCl₂(dmsO)₄] (1) + 3 (pta-Bn)Cl és [{RuCl₂(η⁶-C₁₀H₁₄)]₂ (2) + 6 (pta-Bn)Cl.

Hőmérséklet (°C)	Konverzió (%)	
	(1) + 3 (pta-Bn)Cl	(2) + 6 (pta-Bn)Cl
80	21	11
90	98	73
reflux	99	99

Körülmények: n_{Ru} = 5 · 10⁻⁵ mol, n_{szubsz.} = 1 · 10⁻³ mol, V_{H₂O}=3 ml, t=1h

A [RuCl₂(dmsO)₄] + 3 (pta-Bn)Cl rendszer további előnye, hogy a vizes oldat több ciklusban ismételten felhasználható. Az egy órás reakcióidő letelte után az oldatokat néhány óráig 0°C-on tartottam, majd a kivált amidot kiszűrtem (8. táblázat zárójeles adatai az ily módon izolált amid kitermelését mutatják).

8. táblázat: $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4] + 3 (\text{pta-Bn})\text{Cl}$ és $[\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\}_2] + 6 (\text{pta-Bn})\text{Cl}$ *in situ* katalizátorok újrafelhasználása

Katalizátor	Ciklus					
	1.	2.	3.	4.	5.	6.
$[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ +3(pta-Bn)Cl*	99 {57}	99 {68}	98 {33}	97 {30}	97 {46}	95 {48}
$[\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\}_2]$ +3(pta-Bn)Cl*	98 {72}	88 {-}	-	-	-	-
<i>transz</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{pta})_4]$ **	99 {18}	99 {53}	99 {67}	99 {55}	99 {61}	99 {52}

Körülmények: $n_{\text{Ru}} = 5 \cdot 10^{-5}$ mol, $n_{\text{szubsz.}} = 1 \cdot 10^{-3}$ mol, $V_{\text{H}_2\text{O}} = 3$ ml, $T = 100^\circ\text{C}$ (reflux), * $t = 1$ h, ** $t = 7$ h^[51]

Az oldathoz ismételten benzonitrilt adva, újabb egy óras reakcióidő után határoztam meg gázkromatográfiás módszerrel a konverziót, illetve az izolált amid mennyiségét. A $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4] + 3 (\text{pta-Bn})\text{Cl}$ rendszerben az első hat ciklusban a katalizátor oldat aktivitása gyakorlatilag változatlan, míg a $[\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\}_2] + 6 (\text{pta-Bn})\text{Cl}$ rendszer esetén az első óra után 99%, a második órát követően 82% átalakulást mértem, de már a 3. ciklusban inaktív oldatot kaptam. A 8. táblázatban összehasonlítóképpen feltüntettem a *transz*- $[\text{RuCl}_2(\text{pta})_4]$ katalizátorral mért irodalmi értékeket is^[59]. Fontos megjegyezni, hogy míg a saját mérések esetén a konverziók egy óras reakcióidőkhöz tartoznak, addig az irodalmi adatok $t = 7$ h reakcióidőre vonatkoznak.

A két legaktívabb, új katalizátor rendszerrel ($[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4] + 3 (\text{pta-Bn})\text{Cl}$ és $[\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\}_2] + 6 (\text{pta-Bn})\text{Cl}$) többféle nitrilt hidratáltam. A gázkromatográfiásan meghatározott adatok mellett a zárójelben feltüntetett első érték az éteres extrakcióval kinyerhető, a második pedig a vizes oldatból szűréssel eltávolított amid kitermelését jelzi (9. táblázat).

9. táblázat: Nitrilek hidratálása $[(\text{pta-Bn})\text{Cl}]:[\text{Ru}]=3$ összetételű vizes oldatokkal

#	Szubsztrátum	$\text{Ru}=[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$	$\text{Ru}=[\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\}_2]$
1	benzonitril	99 (90) {42}	99 (80) {18}
2	4-metilbenzonitril	99 (65) {64}	98 (91) {49}
3	4-klór-fenil-acetonitril	98 {56}	96 {51}
4	4-klórbenzonitril	98 (86) {59}	98 (68) {60}
5	4-(trifluormetil)-benzonitril	95 (72) {47}	90 (47) {43}
6	3-fenil-propionitril	97 (90) {16}	98 (93) {27}
7	1,3-dicianobenzol	99 (91)	99 (99)

8	1,4-dicianobenzol	99 (99)	99 (99)
9	4-nitrobenzonitril	98 {77}	98 {49}
10	3-piridinkarbonitril	99	95{86}
11	4-piridinkarbonitril	99	97{66}
12	2-piridinkarbonitril	10	20
13	propionitril	95	85
14	butironitril	92{32}	82{25}
15	<i>i</i> -butironitril	97{47}	92{89}
16	acetonitril	0	0

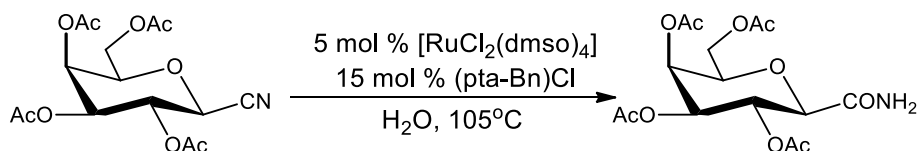
Körülmények: $n_{\text{Ru}} = 5 \cdot 10^{-5}$ mol, [(pta-Bn)Cl]:[Ru]=3, $n_{\text{szubsz.}} = 1 \cdot 10^{-3}$ mol, $V_{\text{H}_2\text{O}}=3$ ml, $T=100^\circ\text{C}$ (reflux)

Az acetonitril kivételével a szubsztrátok vízben kevésbé oldódnak, azaz szobahőmérsékleten külön fázist alkotnak. A forró reakcióelegy lehűlésekor a termékek többsége szilárd formában kiválik. A gázkromatográfiás módszerrel meghatározott konverzió és az izolált hozam azonban eltér egymástól, ha a termék részlegesen oldódik a szobahőmérsékletű vizes oldatban. Hatékonyabb feldolgozási módszernek bizonyult a reakcióelegy éteres extrakciója.

A 9. táblázat adataiból látható, hogy a nitrilek többsége átalakult egy óra alatt mindkét katalizátorral. A $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4] + 3 (\text{pta-Bn})\text{Cl}$ katalizátorral tizenegy esetben a konverziók 97–99% tartományban vannak, és további két nitril esetén 90%-nál nagyobb konverziót kaptam. A $[\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\}_2] + 6 (\text{pta-Bn})\text{Cl}$ alkalmazásával közel azonos eredményeket értem el, a propionitril és butironitril kivételével (9. táblázat: #13, 14), melyek egy óra alatt kissé alacsonyabb konverziót eredményeztek. Mindkét *in situ* katalizátor kis hatékonyságot mutatott a 2-piridin-karbonitril esetében (9. táblázat: #12), míg az acetonitril egyáltalán nem alakult át (9. táblázat: #16). Ennek az lehet az oka, hogy ezek a szubsztrátumok nagyobb stabilitású komplexeket képeznek a katalizátorral.

A DE Szerves Kémiai Tanszékének kutatóinak az érdeklődését is felkeltette ez a módszer. Az általuk szintetizált acetyl csoportokkal védett β -D-galaktopiranozil cianid hidratálását vizsgáltuk az általam kidolgozott *in situ*

katalizátor rendszerekkel. A legjobb eredmény akkor kaptuk, ha katalizátorként *cisz*-[RuCl₂(dms_o)₄]-t és három ekvivalens (pta-Bn)Cl-t tartalmazó vizes oldatot használtuk: 85%-os kitermeléssel képződik a C-galaktozil-formamid (29. ábra).



29. ábra: β -D-galaktopiranozil cianid átalakítása C-galaktozil-formamiddá
[RuCl₂(dms_o)₄] + 3 (pta-Bn)Cl *in situ* katalizátorral

A DE Szerves Kémiai Tanszék kutatói később többféle glükopiranozil cianid hidratálását megvalósították ugyanezzel az *in situ* katalizátorral.

A (pta-Bn)Cl kiemelkedő hatásának megértéséhez olyan *N*-alkilezett pta származékokat is előállítottam, amelyekhez a benzil-klorid *para*-helyzetben R = *t*Bu-, CH₃-, NO₂-, Cl-csoportokkal szubsztituált változatait használtam (ld. 5.1.1 fejezet).

A 4.6.1. pontban részletezett kísérletet úgy is elvégeztem, hogy a (pta-Bn)Cl helyett annak a 18. ábrán látható származékait használtam.

10. táblázat: Benzonitril hidratálása *para* helyzetben különbözően szubsztituált (pta-Bn)Cl ligandumokkal kétféle Ru(II)-forrást alkalmazva

Ligandum: (pta-Bn- <i>p</i> -R)Cl	[{RuCl ₂ (η^6 -C ₁₀ H ₁₄) ₂ }]		[RuCl ₂ (dms _o) ₄]	
R	Ru:P=1:1	Ru:P=1:3	Ru:P=1:1	Ru:P=1:3
H	39	99	50	99
<i>t</i> Bu	16	83	38	85
CH ₃	36	96	65	99
Cl	56	56	45	96
NO ₂	58	79	58	94

Körülmények: $n_{\text{Ru}} = 5 \cdot 10^{-5}$ mol, $n_{\text{szubsz.}} = 1 \cdot 10^{-3}$ mol, $V_{\text{H}_2\text{O}} = 3$ ml, $T = 100^\circ\text{C}$ (reflux)

A 10. táblázat adatai alapján megállapítottam, hogy főként a [{RuCl₂(η^6 -C₁₀H₁₄)₂}] katalizátor esetén, a konverziót jelentős mértékben befolyásolja a ligandumon *para* helyzetben lévő funkciós csoportok milyensége. Az

elektronküldő (R=*t*Bu, CH₃) szubsztituensek kisebb mértékben, az elektronszívó (R=NO₂, Cl) szubsztituensek jelentősen csökkentik a konverziót Ru:P=1:3 aránynál. [RuCl₂(dmsO)₄]-t alkalmazva a *t*Bu szubsztituenset tartalmazó ligandum kis mértékben, a CH₃, NO₂ és Cl funkciós csoporttal rendelkező ligandumok nem befolyásolják jelentősen a konverziót háromszoros foszfinfelesleg alkalmazásakor.

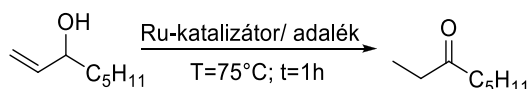
Összességében elmondható, hogy a nitrilek hatékonyan hidratálhatók a [RuCl₂(η⁶-C₁₀H₁₄)]₂ vagy *cisz*-[RuCl₂(dmsO)₄] és három ekvivalens (pta-Bn)Cl vizes oldatában képződő *in situ* katalizátorral. A nagyobb aktivitás [RuCl₂(dmsO)₄] esetén mérhető. Ez a Ru(II)-dmsO komplex nagyon egyszerűen és néhány perc alatt előállítható, de csaknem ilyen aktivitású *in situ* katalizátor állítható elő úgy is, hogy helyette a kereskedelmi forgalomban is kapható [{RuCl₂(η⁶-C₁₀H₁₄)}₂]-t alkalmazzuk. Mindkét prekursor RuCl₃-ból képezhető, aminek öt ekvivalens pta-t is tartalmazó vizes oldata (bár kisebb aktivitással) szintén katalizálja a nitrilek átalakítását amiddá.

5.2.2 Allil-alkoholok átalakítása homogén és szilárd hordozón rögzített Ru(II)-foszfaurotropin komplexekkel

Az irodalmi részben már ismertettem, hogy az allil-alkoholok [RuCl₂(η⁶-C₁₀H₁₄)(bmim)] által katalizált átalakulásait atmoszférikus H₂ nyomáson tanulmányozták, mégpedig oly módon hogy a komplexet különböző pH-jú foszfát pufferben oldották, míg a szerves fázist maga a szubsztrátum alkotta. A közel semleges oldatokban az okt-1-én-3-ol másfél óra alatt elreagál, és pH=6.9 oldatban 81% okt-3-on és 14% oktán-3-ol képződik (TOF = 46.4 h⁻¹)^[25,26]. Ugyanezen a hőmérsékleten, pH=7 oldatban a [RuCl₂(η⁶-C₁₀H₁₄)(pta)] katalizátorral már a reakció első órájában 98%-os a konverzió, miközben 81% oktán-3-on és 17% telített alkohol képződik (TOF = 98.0 h⁻¹), míg a 2. és 3. órában egyaránt 82% keton és 18% telített alkohol keletkezett. Az adatokból kitűnik, hogy a [RuCl₂(η⁶-C₁₀H₁₄)(bmim)] komplexben a

karbént pta-ra cserélve gyorsabb reakció játszódik le, de a keton/telített alkohol arányában nincsen lényeges különbség.

A ketonra nézve szelektív reakciót legkézenfekvőbben a redukálószer mellőzésével lehet elérni. Az allil-alkoholok szelektíven ketonokká izomerizálhatók $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-arén})(\text{P})]$ ($\text{P}=\text{pta-MeOBn}^{[34]}$; $\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_3^{[31]}$; $\text{arén}=\text{C}_{10}\text{H}_{14}$, C_6H_6 , C_6Me_6) vizes oldatával, amennyiben azok Cs_2CO_3 -t tartalmaznak. Megvizsgáltam, hogy a $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$, $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta-Bn})]\text{Cl}$, $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{mtppps-Na})]$ komplexek vizes oldatai katalizálják-e az oktán-3-on képződését, és változik-e az aktivitás bázis hatására (30. ábra).



30. ábra: Okt-1-én-3-ol izomerizációja Ru(II)-foszfaurotropin komplexekkel

11. táblázat: Okt-1-én-3-ol kétfázisú izomerizálása félszendvics Ru(II)-komplexekkel

Katalizátor	Konverzió (%)		
	Adalék nélkül	HCOONa	Na_2CO_3
$[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$	6	98	100
$[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta-Bn})]\text{Cl}$	5	72	97
$\text{Na}[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{mtppps})]$	6	99	100

Körülmények: $t=1$ h; $[\text{szubsz.}]/[\text{bázis}]/[\text{Ru}]=100:2:1$; $n_{\text{Ru}}=2 \cdot 10^{-5}$ mol; $n_{\text{adalék}}=4 \cdot 10^{-5}$ mol;

$V_{\text{szubsz.}}=0,31$ ml $V_{\text{H}_2\text{O}}=4,6$ ml; $T=75$ °C

Adalék anyag nélkül alig játszódik le izomerizáció, de nátrium-formiát jelenlétében a kationos komplex kivételével, közel 100%-os a konverzió. Na-karbonáttal azonban mindhárom komplex jelenlétében csaknem teljes a ketonná alakulás.

Ez utóbbi reakciót különböző hőmérsékleteken is megvizsgáltam. Azzal az *in situ* katalizátorral, amelyet 0,02 mmol nátrium-karbonát és 0,01 mmol $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ vizes oldatának 15 perces keverésével nyertem, 1

mmol okt-1-én-3-ol egy óra alatt teljesen oktán-3-onná alakítható 75°C-on. A konverzió azonban 70°C-on kb. felére csökken, és $T \leq 60^\circ\text{C}$ -on már alig észlelhető izomerizáció. A $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{mtpms-Na})]$ hatékonysága még inkább függ a hőmérséklettől: azt 5°C-kal csökkentve negyedére csökkent a konverzió. A $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta-Bn})]\text{Cl}$ jelenlétében csak kismértékű a változás, de 60°C-on már ezzel a katalizátorral is csak a szubsztrátum harmada alakul át (12. táblázat).

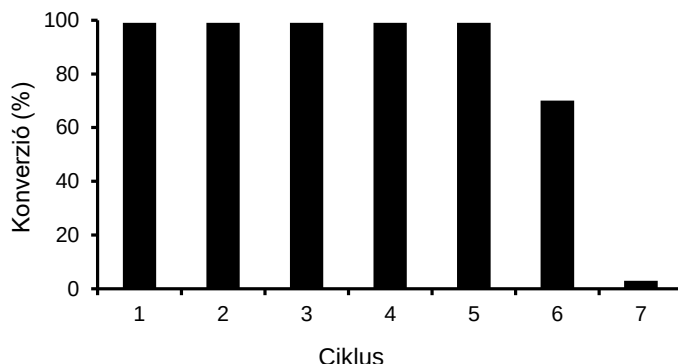
12. táblázat: Okt-1-én-3-ol kétfázisú izomerizálása félszendvics Ru(II)-komplexekkel különböző hőmérsékleten

Katalizátor	Hőmérséklet (°C)			
	45	60	70	75
	Konverzió (%)			
$[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$	0	5	55	99
$[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta-Bn})]\text{Cl}$	0	36	90	99
$[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{mtpms-Na})]$	0	0	26	99

Körülmények: $t=1$ h; $[\text{szubsz.}]/[\text{bázis}][\text{Ru}]=100:2:1$; $n_{\text{Ru}}=2 \cdot 10^{-5}$ mol; $n_{\text{adalék}}=4 \cdot 10^{-5}$ mol;

$V_{\text{szubsz.}}=0,31$ ml; $V_{\text{H}_2\text{O}}=4,6$ ml

A vízőldható komplexek előnye, hogy katalizátorként alkalmazva vizes-szerves kétfázisú reakciókban, a fázisok elválasztása után a katalizátort tartalmazó vizes fázis újra használható. A 31. ábrán látható körülmények között a $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ és két ekvivalens Na_2CO_3 reakciójában keletkező *in situ* katalizátor vizes oldata ismételten felhasználható, és öt egymást követő ciklusban 99%-os konverzióval katalizálta az okt-1-én-3-ol redox izomerizációját, csak a hatodik ciklusban csökkent a katalizátor aktivitása (70%).



31. ábra: Az *in situ* $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})] + 2 \text{Na}_2\text{CO}_3$ katalizátor újra felhasználása az okt-1-én-3-ol vizes-szerves kétfázisú redox izomerizációjában

Körülmények: $t=1\text{h}$, $[\text{szubsz.}]:[\text{Na}_2\text{CO}_3]:[\text{Ru}]=50:2:1$; $n_{\text{Ru}}=1\cdot 10^{-5}$ mol; $V_{\text{H}_2\text{O}}=4,6$ ml, $T=80^\circ\text{C}$

Az *in situ* katalizátor kialakításához $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta-Bn})]\text{Cl}$ -t használva a konverzió ciklusonként csökken, és az ötödik ciklusban már nincs átalakulás (13. táblázat). Összehasonlítva a Merrifield gyantán rögzített komplex aktivitásával, utóbbi elmarad a $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta-Bn})]\text{Cl}$ -t tartalmazó vizes oldat aktivitásától, de hatásossága még az ötödik ciklusban is alig csökken.

13. táblázat: Okt-1-én-ol izomerizálása homogén és hordozón rögzített $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta-Bn})]^+$ katalizátorral

Katalizátor	Hordozó	oktán-3-on (%)				
		Ciklus				
		1.	2.	3.	4.	5.
$[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta-Bn})]\text{Cl}$	-	97	59	25	2	0
Hordozón rögzített katalizátor	Merrifield gyanta	60 82 92	92	92	90	90

Körülmények: $t=1\text{h}$, $t=2\text{h}$, $t=3\text{h}$; $[\text{szubsz.}]:[\text{Na}_2\text{CO}_3]:[\text{Ru}]=100:2:1$; $n_{\text{Ru}}=2\cdot 10^{-5}$ mol (homogén); $[\text{szubsz.}]:[\text{Na}_2\text{CO}_3]:[\text{Ru}]=66:1,3:1$; $n_{\text{Ru}}=3\cdot 10^{-5}$ mol (rögzített); $V_{\text{H}_2\text{O}}=4,6$ ml; $T=75^\circ\text{C}$

Az okt-1-én-3-ol Na_2CO_3 jelenlétében történő katalitikus izomerizációjának vizsgálata során megfigyeltem, hogy a reakció konverziója nagyban függ a reagensek hozzáadásának sorrendjétől, valamint függvénye annak az időnek is, amely alatt a $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ és Na_2CO_3 reagál a szubsztrátum beadagolása előtt (14. táblázat). Az ilyen előkezelést követő reakciókban az okt-1-én-3-olt 94% -os konverzióval izomerizáltam 75°C -on 1 óra alatt ($\text{TOF} = 47 \text{ h}^{-1}$) ellentétben a 13% -os átalakulással ($\text{TOF} = 6,5 \text{ h}^{-1}$) (14. táblázat: #1-2), amelyet a Ru(II) -katalizátor és Na_2CO_3 rövid (0,5 perc) keverése eredményezett. A $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{bmim})]$ és Na_2CO_3 vizes oldata még 15 perces előkeverés után is csupán 17%-os átalakulással katalizálja az oktán-3-on képződését ($\text{TOF} = 8,5 \text{ h}^{-1}$). Hasonlóan a H_2 atmoszférában végzett kísérletekhez, a Na_2CO_3 -tartalmú oldatokban is lényegesen nagyobb aktivitást mutatott a $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$, mint a $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{bmim})]$.

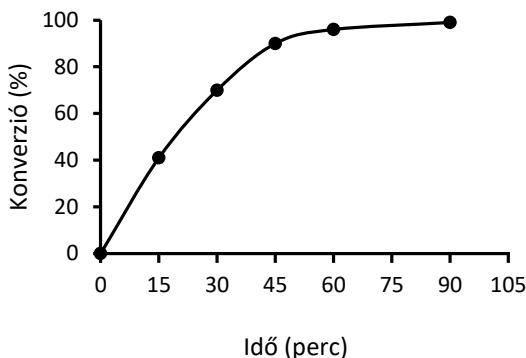
14. táblázat: A $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-arén})(\text{L})]$ ($\text{L}=\text{pta}$ vagy bmim) katalitikus aktivitása az okt-1-én-3-ol izomerizációjában oktán-3-onná 75°C -on

#	L	Bázis	Előkeverés (perc)	Oktán-3-on (%)	TOF (h^{-1})
1	pta	Na_2CO_3	15	94	47.0
2	pta	Na_2CO_3	0.5	13	6.5
3	pta	-	-	6	3.0
4	bmim	Na_2CO_3	15	17	8.5

Körülmények: $t=1\text{h}$; $[\text{szubsz.}]:[\text{Na}_2\text{CO}_3]:[\text{Ru}]=100:2:1$; $n_{\text{Ru}}=2 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$; $V_{\text{H}_2\text{O}}=4,6 \text{ ml}$;

$T=75^\circ\text{C}$

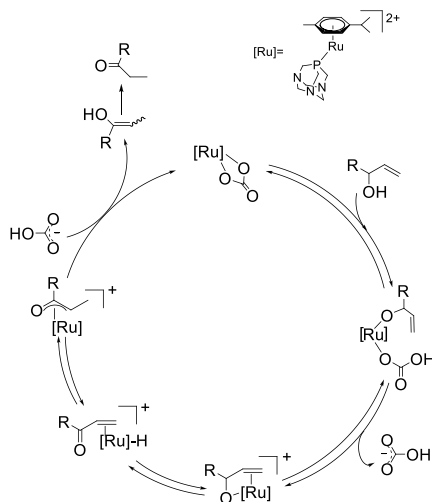
Szabad szemmel is jól látható volt, ahogy a $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ vizes oldatának kezdeti narancssárga színe fokozatosan citromsárgává változott két ekvivalens Na_2CO_3 hatására. Ahogyan azt a 5.1.3. fejezetben bemutattam, e jelenség a $[\text{Ru}(\eta^2\text{-O}_2\text{CO})(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ kialakulásával értelmezhető. A $[\text{Ru}(\eta^2\text{-O}_2\text{CO})(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ az okt-1-én-3-olt már 30 perc alatt 99%-os konverzióval izomerizálja 75°C -on (32. ábra).



32. ábra: Az okt-1-én-3-ol $[\text{Ru}(\eta^2\text{-O}_2\text{CO})(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ komplexel katalizált izomerizációjának időbeli lefolyása

Körülmények: $t=1$ h; $[\text{szubsz.}]/[\text{Ru}]=200:1$; $n_{\text{Ru}}=1 \cdot 10^{-5}$ mol; $V_{\text{H}_2\text{O}}=4,6$ ml; $T=75$ °C, 1,5 ml toluol

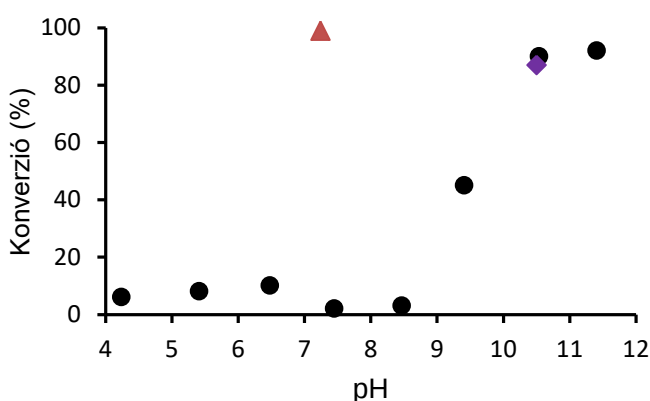
Megállapítható, hogy a $[\text{Ru}(\eta^2\text{-O}_2\text{CO})(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ aktívabb az allil-alkoholok redox izomerizációjában, mint a $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ és két ekvivalens Na_2CO_3 vizes oldatában képződő *in situ* katalizátor. Irodalmi ismereteink alapján reakciómechanizmus javaslatot tettem az allil-alkoholok $[\text{Ru}(\eta^2\text{-O}_2\text{CO})(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ által katalizált redox izomerizációjára, mely a karbonáto ligandum feltételezett szerepét mutatja a reakcióban (33. ábra):



33. ábra: Az allil-alkoholok $[\text{Ru}(\eta^2\text{-O}_2\text{CO})(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ által katalizált redox izomerizációjának javasolt mechanizmusa

A javasolt mechanizmus szerint az allil-alkoholt a koordinált karbonáto-ion deprotonálja, és eközben önmaga egyfogú hidrogénkarbonáto-ionként koordinálódik a ruténiumionhoz. Ennek az ionnak a távozásával koordinálódhat, olefinkötése révén, kétfogú ligandumként a szubsztrátum. Átrendeződés során előbb hidrido-enon, majd η^3 -oxo-allil Ru(II)-részecske keletkezése feltételezhető. Utóbbinak a hidrogénkarbonátió általi protonálásával vinilalkohol képződik, melynek izomerizációja eredményezi a ketont.

Kezdetben a karbonátió reakcióra gyakorolt hatását előbb abban láttam, hogy megváltoztatja az oldat pH-ját. Ennek igazolásához a $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ -t különböző pH-jú foszfát pufferoldatokban oldott katalizátorként alkalmaztam az okt-1-én-3-ol szelektív izomerizálásában.

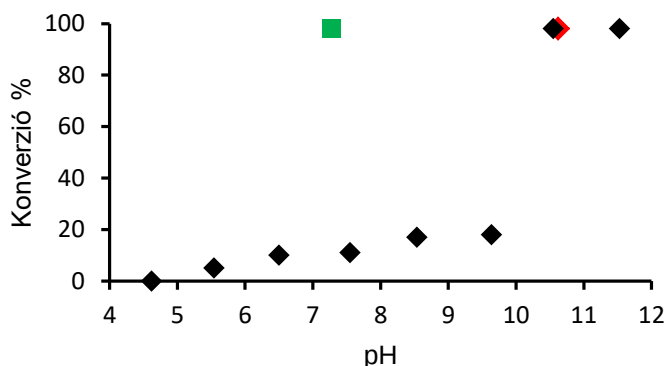


34. ábra: A pH-hatása a katalitikus aktivitásra

Körülmények: $t=1$ h; $[\text{szubsz.}]/[\text{Ru}]=200:1$; $n_{\text{Ru}}=1 \cdot 10^{-5}$ mol; $V_{\text{szubsz.}}=310$ μl ;
 $V_{\text{foszfátpuffer, víz}}=3$ ml; $T=80^\circ\text{C}$

A reakció igen kis aktivitást mutat $\text{pH}<8,5$ oldatokban. Azonban erős bázikus közegben ($\text{pH}=11,4$) a $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ hatékony és szelektív katalizátor az okt-1-én-3-ol redox izomerizációjában, 1 h alatt, 80°C -on 90%-ban oktán-3-on keletkezik ($\text{TOF}=184 \text{ h}^{-1}$). Ez a pH érték mérhető azokban a rendszerekben is, amelyek a Ru-hoz képest két ekvivalensnyi Na_2CO_3 -t (◆)

is tartalmaznak. A reakció azonban $\text{pH} = 7,24$ oldatokban is 99%-ban végbemegy, ha a $[\text{Ru}(\eta^2\text{-O}_2\text{CO})(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ (▲) vizes oldatát alkalmaztam katalizátorként. Ennek köszönhetően a $[\text{Ru}(\eta^2\text{-O}_2\text{CO})(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ alkalmazható bázisos közegre érzékeny szubsztrátumok esetében is (34. ábra).



35. ábra: A pH-hatása a katalitikus aktivitásra

Körülmények: $t=1$ h; $[\text{szubsz.}]/[\text{Ru}]=200:1$; $n_{\text{Ru}}=1 \cdot 10^{-5}$ mol; $V_{\text{szubsz.}}=310$ μl ;
 $V_{\text{foszfátpuffer, víz}}=3$ ml; $T=80^\circ\text{C}$

A $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta-Bn})]\text{Cl}$ alkalmazásakor hasonló következtetésekre jutottam. A $[\text{Ru}(\eta^2\text{-O}_2\text{CO})(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta-Bn})]\text{Cl}$ (■) vizes oldata már 7,2-s pH-n 99%-ban átalakítja az okt-1-én-3-olt ketonná, míg ugyanez az *in situ* katalizátorral (◆) 10,5-ös pH-n valósul meg.

A 15. táblázat az okt-1-én-3-ol redox izomerizációjának eredményeit tartalmazza vizes-szerves kétfázisú rendszerekben $[\text{RuCl}_2(\text{P})(\eta^6\text{-arén})]$ (P = foszfin) katalizátorokkal. A reakciókat 75°C -on hajtották végre azonban különbség volt a hozzáadott bázisban, a $[\text{szubsztrát}]/[\text{katalizátor}]$ arányban, illetve az alkalmazott szerves oldószerekben. Az *in situ* rendszerek között a $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ Na_2CO_3 jelenlétében mutatott katalitikus aktivitása ($\text{TOF}=47.0 \text{ h}^{-1}$, #2) meghaladta a $[\text{RuCl}_2\{\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_3\}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ ($\text{TOF}=67 \text{ h}^{-1}$, #6) and $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})]$ ($\text{TOF}=192 \text{ h}^{-1}$, #8)

katalizátorok aktivitását. A $[\text{Ru}(\eta^2\text{-O}_2\text{CO})(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ aktivitása azonban több mint kétszerese a legaktívabb *in situ* katalizátor esetében megfigyeltnek (#8).

15. táblázat: Különböző $[\text{RuCl}_2(\text{P})(\eta^6\text{-arén})]$ (P = foszfin) komplexek katalitikus aktivitásának összehasonlítása okt-1-én-3-ol kétfázisú izomerizációjában oktán-3-onná 75°C-on

#	Katalizátor	Bázis	Idő (h)	Oktán-3-on (%)	TOF (h ⁻¹)	Ref.
1	$[\text{Ru}(\eta^2\text{-O}_2\text{CO})(\text{pta})(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})]$	-	0,5	99	396	
2	$[\text{RuCl}_2(\text{pta})(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})]$	Na_2CO_3	1	94	47	
3	$[\text{RuCl}_2(\text{pta-MeOBn})(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})]$	Cs_2CO_3	8	38	3	[34]
4	$[(\text{RuCl}_2\{\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_3\})(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})]$	Cs_2CO_3	2,25	100	44	[31]
5	$[\text{RuCl}_2\{\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_3\})(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)]$	Cs_2CO_3	3,5	100	29	[31]
6	$[\text{RuCl}_2\{\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_3\})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$	Cs_2CO_3	1,5	100	67	[31]
7	$[\text{RuCl}_2(\text{pta-Me})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]\text{Cl}$	K_2CO_3	24	100	8	[64]
8	$[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})]$	KO^tBu	0,5	96	192	[114]

Kiterjesztve a vizsgált szubsztrátumok körét, a $[\text{Ru}(\eta^2\text{-O}_2\text{CO})(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ által katalizált, különböző lánchosszúságú allil-alkoholok izomerizációjával kapcsolatban megfigyeltem, hogy a but-1-én-4-ol (homoallil alkohol) egyáltalán nem reagált, a prop-1-én-3-ol és but-1-én-3-ol kisebb mértékben alakul át, mint a vízben nem oldódó szubsztrátumok. A vízben rosszul oldódó, 5-8 szénatomszámú allilalkoholok esetén a szénlánc hosszúsága nem befolyásolja jelentősen a konverziót (16. táblázat).

16. táblázat: Különböző allil-alkoholok átalakítása $[\text{Ru}(\eta^2\text{-O}_2\text{CO})(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ katalizátorral

Szubsztrátum	Konverzió (%)	TOF (h ⁻¹)
prop-1-én-3-ol*	24	96
but-1-én-3-ol*	27	108
pent-1-én-3-ol	97	388
hex-1-én-3-ol	93	372
hept-1-én-3-ol	97	388
okt-1-én-3-ol	99	396

Körülmények: $n_{\text{Ru}} = 1 \cdot 10^{-5}$ mol; $n_{\text{szubsz.}} = 2 \cdot 10^{-3}$ mol; $V_{\text{H}_2\text{O}} = 3$ ml; $T = 75^\circ\text{C}$.

* ¹H-NMR spektroszkópia

Az *in situ* előállított $[\text{RuCl}_2\{\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_3\}(\eta^6\text{-arén})] + 2 \text{ ekv. Cs}_2\text{CO}_3$ katalizátorral ellentétes tendencia figyelhető meg, azaz az allil-alkoholok reaktivitásának csökkenése a $\text{C}_4 \rightarrow \text{C}_8$ irányban, tehát a szénlánc hosszúságának növekedésével volt kimutatható^[31]. Ezzel szemben az N-heterociklusos karbén-ligandum katalizátorral $(\text{Ru}(\eta^2\text{-O}_2\text{CO})(\text{NHC})(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14}))$ (NHC = N, N'- (metil) (propánszulfonát) imidazol-2-ilidén) 100°C-on a reaktivitás (TOF) a következő sorrendet követi: prop-1-én-3-ol 495 h^{-1} , pent-1-én-3-ol 490 h^{-1} , hex-1-én-3-ol 490 h^{-1} és hept-1-én-3-ol 495 h^{-1} ^[119]. A $[\text{Ru}(\eta^2\text{-O}_2\text{CO})(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ katalizátorhoz hasonlóan a szénlánc hosszúsága ebben az esetben sem befolyásolja jelentősen a vízben oldhatatlan allil-alkoholok reaktivitását a redox izomerizálás során.

5.2.3 Oxovegyületek redukciója 2-propanolról történő hidrogénátviteli reakcióban

Az irodalomban leírták, hogy a $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{mtppps-Na})]$ katalizálja a ciklohexanon redukcióját bázis jelenlétében^[102]. A reakciót azzal a módosítással végeztem el, hogy e komplex helyett $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ -t, $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta-Bn})]\text{Cl}$ -t vagy annak Merrifield gyantán rögzített változatát mértem be a lúgos 2-propanolba (17. táblázat). KOH jelenlétében a kationos katalizátor aktivitása az első negyedóránál kisebb, mint a semlegesé, azonban az 1 órás reakcióban már nincs számottevő különbség a két katalizátor aktivitása között. Gyengébb bázis - 2 ekv. Na_2CO_3 - alkalmazása esetén a pta, illetve (pta-Bn)]Cl tartalmú katalizátorok aktivitása elmarad az aromás foszfint koordináló $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{mtppps-Na})]$ komplexétől (v.ö. 17. táblázat: #2, 3 és #1). A heterogenizált katalizátor esetén biztató volt, hogy „leoldódás” nem következett be a lúgos 2-propanolos közegben, azonban a ciklohexanon 3 óra alatt mindössze 67%-a

alakult át ciklohexanollá a Merrifield gyantán kötött Ru(II)-komplex alkalmazásával (17. táblázat: #4).

17. táblázat: Ciklohexanon redukciója különböző Ru(II)-foszfaurotropin komplexekkel

#	Katalizátor	KOH		2 ekv. Na ₂ CO ₃
		[Sz]:[K]=500:1		[Sz]:[K]=100:1
		15 perc	1h	1h
1.	[RuCl ₂ (η ⁶ -C ₁₀ H ₁₄)(mtpms-Na)]	99*	99	98
2.	[RuCl ₂ (η ⁶ -C ₁₀ H ₁₄)(Bn-pta)]Cl	10	94	90
3.	[RuCl ₂ (η ⁶ -C ₁₀ H ₁₄)(pta)]	31	98	86
4.	RuCl ₂ (η ⁶ -C ₁₀ H ₁₄)(pta-Bn)] ⁺ -Merrifield			67**

Körülmények: *irodalmi adat; n_{Ru}=1·10⁻⁵ mol, V_{2-propanol}=9,25 ml, t=1h, T=82°C
 **t= 3h; n_{szubsz.}=2·10⁻⁵ mol

A ciklohexanonon mellett más ketonok redukcióját is vizsgáltam *in situ* [RuCl₂(η⁶-C₁₀H₁₄)(pta)] + 2 Na₂CO₃ katalizátorral. Az acetofenon és származékainak konverziói elmaradnak a ciklohexanonétól (86%), de jelentősen meghaladják a 3-oktanon átalakulását (30%) (18. táblázat).

18. táblázat: Különböző ketonok redukciója *in situ* [RuCl₂(η⁶-C₁₀H₁₄)(pta)] + 2 Na₂CO₃ katalizátorral

Szubsztrátum	Konverzió (%)
ciklohexanon	86
acetofenon	67
<i>m</i> -metil-acetofenon	68
<i>p</i> -metil-acetofenon	80
3-oktanon	30

Körülmények: n_{Ru}=1·10⁻⁵ mol, [Sz]:[Na₂CO₃]:[Ru]=100:2:1, V_{2-propanol}=9,25 ml, t=1h, T=82°C

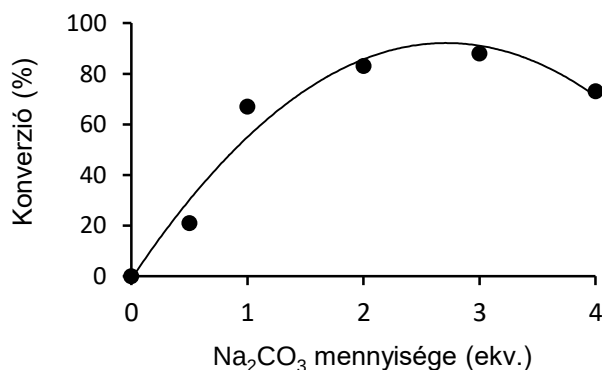
A ketont benzaldehiddel is helyettesítettem, de bázis távollétében a [RuCl₂(η⁶-C₁₀H₁₄)(P)] (P=pta, (pta-Bn)Cl, mtpms-Na) komplexek egyike sem katalizálta az átalakulását. Különböző bázisokat (KOH, Na₂CO₃, és HCOONa) adtam az oldatokhoz két ekvivalens mennyiségben, és azok a reakciók vezettek a legnagyobb konverzióhoz, melyekben Na₂CO₃-t alkalmaztam (19. táblázat).

19. táblázat: Bázisok hatása a benzaldehid 2-propanolról történő H-átviteli reakcióiban
(katalizátor: $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{P})]$)

P	Konverzió (%)			
	-	2 ekv. Na_2CO_3	2 ekv. HCOONa	2 ekv. KOH
pta	0	80	51	60
(pta-Bn)Cl	0	72	40	53
mtpms-Na	1	98	72	88

Körülmények: $n_{\text{Ru}}=1 \cdot 10^{-5}$ mol, $[\text{Sz}]:[\text{bázis}]:[\text{Ru}]=100:2:1$, $V_{2\text{-propanol}}=9,25$ ml, $t=1$ h,
 $T=82^\circ\text{C}$

Változtattam ennek a sónak a mennyiségét, hogy a konverzióra gyakorolt hatását megvizsgáljam (36. ábra).

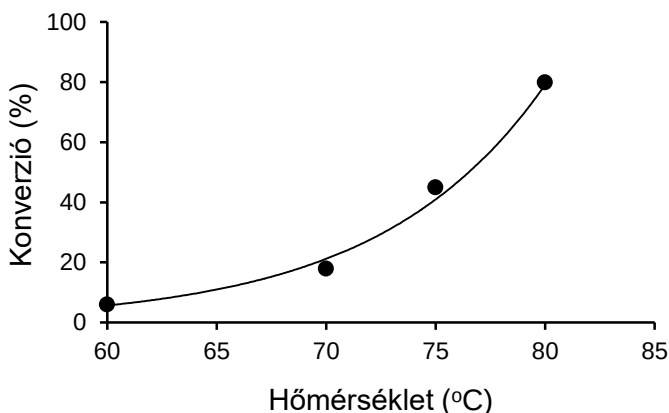


36. ábra: A benzaldehid redukciójának függése a nátrium-karbonát mennyiségétől
 $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ katalizátor alkalmazásával

Körülmények: $n_{\text{Ru}}=1 \cdot 10^{-5}$ mol, $V_{2\text{-propanol}}=9,25$ ml, $t=1$ h, $T=82^\circ\text{C}$, $n_{\text{szubsz.}}=2 \cdot 10^{-5}$ mol

Az eredmények alapján a nátrium-karbonát mennyiségének optimuma két ekvivalens körül van. Így a további mérések során ezzel a karbonát mennyiséggel dolgoztam. Megjegyzendő, hogy már fél ekvivalens bázis esetén is 24% a konverzió, a mennyisége azonban csak kb. négy ekvivalens arányig növelhető. Ennél nagyobb karbonát feleslegnél a konverzió csökkenése mellett kisózódás is bekövetkezik.

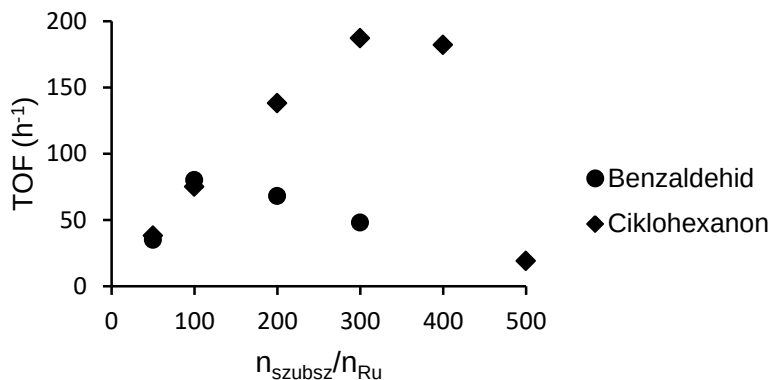
A H-átviteli reakciókat a 2-propanol forráspontján hajtottam végre (82°C-on), mert alacsonyabb hőmérsékleten a konverzió nagymértékben csökken, és 60°C alatt pedig gyakorlatilag nem tapasztaltam átalakulást (37. *ábra*).



37. ábra: A benzaldehid redukciójának hőmérsékletfüggése

Körülmények: $n_{\text{Ru}} = 1 \cdot 10^{-5}$ mol, [Sz]:[Na₂CO₃]:[Ru]=100:2:1, $V_{2\text{-propanol}} = 9,25$ ml,
t=1h

A szubsztrátum mennyiségének változtatása esetén megfigyeltem, hogy a [benzaldehyd]:[RuCl₂(η⁶-C₁₀H₁₄)(pta)]>100 összetételű oldatokban konverzió csökkenés lép fel. E sajátinhibíciós jelenség a ciklohexanon esetén [szubsz.]:[Ru]>300 értéknél következik be (38. *ábra*).



38. ábra: A benzaldehid redukciójának függése a szubsztrátum mennyiségétől

Körülmények: $n_{\text{Ru}}=1 \cdot 10^{-5}$ mol, $[\text{Sz}]:[\text{Na}_2\text{CO}_3]:[\text{Ru}]= (50-500):2:1$, $V_{2\text{-propanol}}=9,25$ ml,
 $t=1\text{h}$, $T=82^\circ\text{C}$

A szubsztituált benzaldehidekkel végzett reakciók eredményeiből (20. táblázat) látszik, hogy az elektronszívó szubsztituenst tartalmazó fluoro-származékok átalakítása a benzaldehidhez képest kisebb, míg a 3-as vagy 4-es helyzetben elektronküldő tulajdonságokkal rendelkező etoxi- vagy metil-szubsztituált származékoké nagyobb hatásfokú. A fahéjaldehidből csak fahéjalkohol képződik, szemben a molekuláris H_2 -nel mért, irodalmi eredményekkel, ahol a $\text{C}=\text{C}$ kettős kötés telítődése is megfigyelhető volt^[101].

20. táblázat: Különböző aldehidek redukciója *in situ* $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})] + 2 \text{Na}_2\text{CO}_3$ katalizátorral

#	Szubsztrátum	Konverzió (%)
1.	benzaldehyd	80
2.	4-fluorbenzaldehyd	30
3.	2-fluorbenzaldehyd	19
4.	4-etoxi-benzaldehid	79
5.	3-metil-benzaldehid	87
6.	2-hidroxibenzaldehid	26
7.	(E)-3-fenil-2-propenal	11 (csak $\text{C}=\text{O}$)
8.	hexanal	59

Körülmények: $n_{\text{Ru}}=1 \cdot 10^{-5}$ mol, $[\text{Sz}]:[\text{Na}_2\text{CO}_3]:[\text{Ru}]=100:2:1$, $V_{2\text{-propanol}}=9,25$ ml,
 $t=1\text{h}$, $T=82^\circ\text{C}$

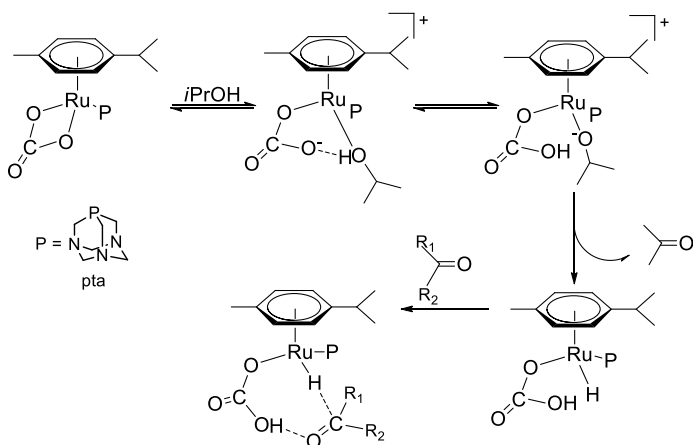
Az *in situ* $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{P})] + 2 \text{Na}_2\text{CO}_3$ katalizátorok aktivitását összehasonlítottam a $\text{Ru}(\eta^2\text{-O}_2\text{CO})(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{P})$ komplexével ($\text{P} = \text{pta}$, mtppps-Na). Míg a $[\text{Ru}(\eta^2\text{-O}_2\text{CO})(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ által katalizált, allil-alkohol izomerizáció kedvezőbb az *in situ* katalizátorral végzettnél a benzaldehid redukciójában azonban az *in situ* rendszer a hatékonyabb, mind a pta -t, mind a mtppps -t tartalmazó félszendvics Ru(II) -komplex esetében (21. táblázat).

21. táblázat: A $[\text{Ru}(\eta^2\text{-O}_2\text{CO})(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ és az *in situ* $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})] + 2 \text{Na}_2\text{CO}_3$ katalizátorok aktivitásának az összehasonlítása

Katalizátor	Konverzió (%)
$[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{mtppms-Na})] + 2 \text{ ekv. Na}_2\text{CO}_3$	98
$[\text{Ru}(\eta^2\text{-O}_2\text{CO})(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{mtppms-Na})]$	66
$[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})] + 2 \text{ ekv. Na}_2\text{CO}_3$	80
$[\text{Ru}(\eta^2\text{-O}_2\text{CO})(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$	64

Körülmények: $n_{\text{Ru}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$, $[\text{Sz}]:[\text{Na}_2\text{CO}_3]:[\text{Ru}] = 100:2:1$, $V_{2\text{-propanol}} = 9,25 \text{ ml}$,
 $t = 1 \text{ h}$, $T = 82^\circ\text{C}$

Az irodalomban a hasonló, 2-propanolról történő H-átviteli reakciókban a bázis szerepét a katalitikus ciklusban aktív Ru-hidrid kialakításához kötik. A 39. ábrán azt mutatom be, hogy akár *in situ*, akár preparált formában bejuttatott Ru-karbonato komplex és a 2-propanol reakciójában milyen módon alakulhat ki a hidrido-komplex.



39. ábra: Félszendvics Ru-hidrid kialakulásának feltételezett mechanizmusa

Feltehető, hogy a 2-propanol úgy kapcsolódik a Ru-ionhoz, hogy az addig kétfogú ligandumként koordinálódó karbonátió egyik oxigénatomja dekoordinálódik, és a 2-propanol alkoholos hidroxil-csoportját deprotonálja. A koordinált alkoxi-csoportból acetone távozik β -eliminációval, miközben Ru-hidrid képződik. Amennyiben a keton a Noyori-féle külső szférás módon

kapcsolódik a Ru(II)-hidrido komplexhez, akkor kevésbé stabilis, 7-tagú gyűrű alakul ki. Ezért valószínűbbnek látszik, hogy a keton a bikarbonát helyére közvetlenül koordinálódik a fémionhoz, de e dilemma eldöntéséhez további kísérletekre van szükség.

6. Összefoglalás

Doktori munkámnak célja volt, hogy a környezetet kevésbé károsító, „zöld” homogén katalitikus eljárásokat dolgozzak ki a benzonitril hidratálására, az allil-alkoholok redoxi-izomerizálására, valamint az oxovegyületek redukciójára. Katalizátorként leggyakrabban olyan *in situ* komplexek vizes oldatait alkalmaztam, melyek vízzoldható Ru(II)-prekurzorok ($[\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\}_2]$, $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$) és 1,3,5-triaza-7-foszfadamantán (pta), illetve annak *N*-benzilezett származéka ((pta-Bn)Cl) közötti reakciókban képződnek.

A benzonitril vizes-szerves kétfázisú hidratálásában alkalmazott, irodalomban leírt $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta-Bn})]\text{Cl}$ (TOF=4,6 h⁻¹) által katalizált folyamatról bizonyítottam, hogy a komplex katalitikus aktivitása jelentősen megnövelhető, ha egy (TOF=17,2 h⁻¹) vagy két ekvivalens (TOF=19,6 h⁻¹) (pta-Bn)Cl-t adunk a vizes oldathoz. Továbbá az átalakítást egyszerűsíti, hogy a komplex elkülönítésére nincs szükség: a kereskedelmi forgalomban kapható, vízzoldható $[\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\}_2]$ és hat ekvivalens (pta-Bn)Cl vizes oldata hasonló aktivitást mutat (TOF=19,8 h⁻¹). Az *in situ* katalizátor rendszer előnyei: a) levegő jelen- és távollététől függetlenül gyakorlatilag azonos konverzió érhető el; b) a termék kiválik a vizes oldatból, így egyszerű szűréssel kinyerhető a katalizátor oldatából.

A benzonitril $[\text{RuCl}_2(\text{pta})_4]$ által katalizált hidratálásának értelmezéséhez azt feltételezték, hogy a foszfin disszociációja kulcsfontosságú a folyamatban. Kísérleteim alapján azonban a *mer-transz*- $[\text{RuCl}_2(\text{OH}_2)(\text{pta})_3]$ kevésbé segítette elő a benzamid képződését. A kétmagvú $[\{\text{Ru}(\text{pta})_3\}_2(\mu\text{-Cl})_3]\text{Cl}$ pedig csaknem azonos hatékonyságot mutatott, mint a $[\text{RuCl}_2(\text{pta})_4]$. Kísérleteim rámutattak arra, hogy mindhárom katalizátor hatékonysága növelhető további egy ekvivalens foszfin (pta, illetve (pta-Bn)Cl) hozzáadásával.

Még aktívabb katalizátort nyertem, ha $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ -t alkalmaztam Ru-forrásként. Bár sem önmagában, sem három ekvivalens mono-, illetve triszulfonált trifenilfoszfin jelenlétében nem katalizálja a benzonitril hidratálását, ugyanakkor két, vagy három ekvivalens foszfaurotropint (pta, (pta-Bn)Cl, (pta-Me)CF₃SO₃) adva a Ru(II)-prekursorhoz, jelentős mennyiségű benzamid képződik. A három ekvivalens (pta-Bn)Cl-t tartalmazó rendszer a leghatékonyabb (TOF = 39,2 h⁻¹), és a termék kiszűrése után nyert vizes oldat öt cikluson keresztül megőrzi az aktivitását. A két legaktívabb $[\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\}_2] + 6$ (pta-Bn)Cl és $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4] + 3$ (pta-Bn)Cl *in situ* katalizátorral többféle nitrilt hidratáltam, melynek többsége 90-99%-os konverzióval átalakult a kívánt amiddá. Az utóbbi katalizátor aktív az O-acetil, O-benzoil, és O-benzil védőcsoportokkal ellátott glikozil-cianidok C-galaktozil-formamiddá alakításában is. Itt különösen nagy jelentőséggel bír, hogy az említett katalizátorral egyszerűen, jó hozammal és az alkalmazott sav-, vagy bázis érzékeny funkciós csoportok károsodása nélkül valósítható meg az átalakítás.

A (pta-Bn)Cl kiemelkedően pozitív hatásának felderítésére különböző, az aromás gyűrűn para helyzetben funkcionáliszt (*p*-*t*Bu, -CH₃, -NO₂, -Cl) származékokat állítottam elő, és Ru(II)-komplexeit alkalmaztam a benzonitril hidratálásában. A $[\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\}_2]$ esetén az elektronküldő (R = *t*Bu, CH₃) szubsztituensek kisebb mértékben, az elektronszívó (R = NO₂, Cl) csoportok jelentősen csökkentik a konverziót Ru:P=1:3 arány alkalmazásánál. A $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ esetén a *t*Bu funkciós csoporttal rendelkező ligandum csökkentette, míg R = CH₃, NO₂, Cl csoportokkal módosított ligandumok alkalmazása nem befolyásolta jelentősen a konverziót. A CH₃-el és Cl-dal szubsztituált származékokat egykristályként is elkülönítettem és röntgendiffrakciós módszerrel meghatároztuk a molekulaszervezetét.

A $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ -t, illetve a $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta-Bn})]\text{Cl}$ -t foszfátpufferekben ($\text{pH} = 3\text{-}12$) oldottam, de csak $\text{pH} > 10$ oldatok katalizálják az okt-1-én-3-ol vizes-szerves kétfázisú redox izomerizációját. Ezzel összhangban ugyanezen komplexek és a $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{mtppps-Na})]$ vizes oldata is aktív, ha azok HCOONa -t vagy Na_2CO_3 -t is tartalmaztak (adalék anyag nélkül minimális mértékben valósul meg az átalakulás). A legnagyobb aktivitást a $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ és Na_2CO_3 vizes oldata mutatta, amely öt cikluson keresztül megőrzi aktivitását. Na_2CO_3 jelenlétében egy aktív katalizátor, a $[\text{Ru}(\eta^2\text{-O}_2\text{CO})(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ képződik, melyet egykristályként is elkülönítettem, és meghatároztuk a molekulaszervezetét röntgendiffrakciós módszerrel. Ez a komplex lényegesen aktívabb, mint azok az irodalomban leírt *in situ* katalizátorok, melyek $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-arén})(\text{P})]$ (P =vízoldható foszfin) vizes oldatában bázis hatására alakulnak ki. A $[\text{Ru}(\eta^2\text{-O}_2\text{CO})(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ vizes oldata közel semleges ($\text{pH}=7,24$), ami előnyös a bázis érzékeny szubsztrátumok esetén. Különböző allil-alkoholok izomerizálása során megfigyeltem, hogy a prop-1-én-3-ol és a but-1-én-3-ol kevésbé, míg a vízben igen rosszul oldódó szubsztrátok nagyobb mértékben alakultak át a megfelelő ketonokká.

A peptidszintézisben alkalmazott Merrifield gyantára *N*-alkilezés révén pta-t rögzítettem. A rögzített foszfin jelenlétét elemanalízissel és infravörös spektroszkópiával igazoltam. A rögzített pta és $[\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\}_2]$ reakciójában heterogenizált félszendvics Ru-foszfin komplexet állítottam elő, melynek P- és Ru-tartalmát ICP-OES módszerrel határoztuk meg, mely alapján a Merrifield gyanta egy grammján 0,55 mmol Ru-komplex kötődött meg. Bár a rögzített komplex hatékonysága nem éri el az analóg $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta-Bn})]^+$ -ét, azonban öt cikluson keresztül megőrzi katalitikus aktivitását.

Az allil-alkoholok esetén a kétfázisú rendszernek köszönhetően megoldott a katalizátor elválasztása a terméktől, a heterogenizálásnak főként olyan reakcióban van előnye, ahol a termék és a katalizátor is ugyanabban a fázisban van: pl. a ciklohexanon 2-propanolról való redukciója esetén. Az irodalomban $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{mtppps-Na})]\text{-t}$ (mtppps-Na = monoszulfonált trifenilfoszfin Na-sója) alkalmazták e reakció katalizátoraként és 99%-os konverziót értek el. Ugyanilyen körülmények között az előbbi bekezdésben bemutatott, rögzített komplexszel 3 óra alatt 67%-os átalakulást állapítottam meg. Bár a $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ és a $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta-Bn})]\text{Cl}$ aktivitása kisebb, mint a $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{mtppps-Na})]\text{-é}$, de képesek nemcsak a ciklohexanon, de a benzaldehid redukciójára is lúgos 2-propanol oldatban. Megállapítottam, hogy a redukciót a 2-propanol forráspontján, 82°C-on célszerű végezni, mert alacsonyabb hőmérsékleten a konverzió nagymértékben lecsökkent. Többféle bázis hatását megvizsgáltam, melyek közül a Na_2CO_3 bizonyult a leghatásosabbnak. A nátrium-karbonátot a Ru-komplexhez képest kétszeres feleslegben célszerű alkalmazni, mert nagyobb mennyiség esetén a kisózódás miatt csökken a konverzió.

A $[\text{Ru}(\eta^2\text{-O}_2\text{CO})(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]\text{-hoz}$ hasonlóan szilárd formában elkülönítettem a $[\text{Ru}(\eta^2\text{-O}_2\text{CO})(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{mtppps-Na})]\text{-t}$ is, de az *in situ* katalizátorok aktívabbnak bizonyultak. Az *in situ* $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})] + 2 \text{Na}_2\text{CO}_3$ katalizátorral többféle aldehid és keton átalakítása is megvalósítható. A benzaldehidek közül az elektronszívó szubsztituenst tartalmazó fluor-származékok kisebb mértékben alakultak át, mint az elektronküldő tulajdonságokkal rendelkező etoxi- vagy metil- szubsztituált származékok. A fahéjaldehidből, amelynek C=C és C=O kötéseiből csak az utóbbi redukálódik, szelektíven fahéjalkohol képződött. Ketonok közül az

acetofenon származékok és az alifás oktán-3-on esetében csökkent az átalakulás mértéke a ciklohexanonhoz képest.

Összességében a következő „zöldítések” sikerült elérnem:

- Ru(II)-források (hidratált RuCl_3 , $[\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\}_2]$, $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$) vizes oldataihoz vízoldható foszfinokat ($\text{P}=\text{pta}$, $(\text{pta-Bn})\text{Cl}$) adva olyan *in situ* katalizátorokat nyertem, melyek az irodalomban leírt $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-arén})(\text{P})]$, illetve $[\text{RuCl}_2(\text{pta})_4]$ komplexeknél hatékonyabban katalizálják a nitrilek hidratálását. Ezzel megtakarítható a komplexek preparálásának idő- és vegyszerigénye, és további előny, hogy a nitril hígítás nélkül alkalmazható, azaz a folyamat szerves oldószer használata nélkül valósítható meg.
- az *in situ* katalizátorok nem érzékenyek levegőre, és a termékek kiszűrését követően többször (aktivitás csökkenés nélkül) ismételten felhasználhatók.
- amennyiben a $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$, illetve a $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta-Bn})]\text{Cl}$ vizes oldatai Na_2CO_3 -t is tartalmaznak, akkor azok hatékonyan katalizálják az allil-alkoholok vizes-szerves kétfázisú redox izomerizációját. A $[\text{Ru}(\eta^2\text{-O}_2\text{CO})(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ előállításával pedig egy olyan katalizátort nyertem, amely az allil-alkoholokat úgy alakítja át ketonná, hogy egyáltalán nem kell a környezetre ártalmas bázist használni.
- Bár az előző pontban említett vizes oldatok aktivitása a többszöri felhasználás során ciklusonként csökken, előállítottam a $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ Merrifield gyantán rögzített változatát, amely egyrészt szűréssel könnyen eltávolítható a rendszerből, másrészt több cikluson keresztül aktivitás csökkenés nélkül felhasználható.
- a $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{P})]$ ($\text{P}=\text{pta}$, $(\text{pta-Bn})\text{Cl}$, mtppms-Na) komplexek 2-propanolos oldatai Na_2CO_3 jelenlétében katalizálják az oxovegyületek

redukcióját. Az előző pontban említett, rögzített katalizátor szűréssel könnyen eltávolítható, azaz a termékek izolálása egyszerűbb, és költséghatékonyabb.

7. Summary

This dissertation is focused on the development of environmentally friendly, catalytic processes for hydration of nitriles, redox isomerization of allylic alcohols and reduction of oxo compounds. In most cases, I used *in situ* catalysts formed by the aqueous reactions of water-soluble Ru(II)-precursors such as $[\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\}_2]$, $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ and 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane (pta) or its *N*-benzylated derivative ((pta-Bn)Cl).

It was found that the efficiency of hydration of benzonitrile catalyzed by $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta-Bn})]\text{Cl}$ (TOF=4,6 h⁻¹) can be increased in the presence of one (TOF=17,2 h⁻¹) or two equivalents (TOF=19,6 h⁻¹) of (pta-Bn)Cl. In addition, the preparation of the complex is unnecessary because the *in situ* catalyst formed in the aqueous reactions of commercially available $[\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\}_2]$ and six equivalents of (pta-Bn)Cl has similar activity (TOF=19,8 h⁻¹). Further benefits: a) inert atmosphere is not required; b) the product precipitates from the aqueous solution, so it can be separated by filtration.

It has been assumed in the literature that the dissociation of phosphine is crucial for the catalytic hydration of benzonitrile by $[\text{RuCl}_2(\text{pta})_4]$. However, based on my experiments, *mer-trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{OH}_2)(\text{pta})_3]$ was less effective in the formation of benzamide and $[\{\text{Ru}(\text{pta})_3\}_2(\mu\text{-Cl})_3]\text{Cl}$ showed almost the same efficiency as $[\text{RuCl}_2(\text{pta})_4]$. My experiments have shown that the efficiency of all three complexes can be increased by the addition of one more equivalents of phosphine ligands (pta or (pta-Bn)Cl).

Even more active catalyst was obtained by using $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ as a Ru(II)-source. Surprisingly, the aqueous solution of $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ does not catalyze the hydration of benzonitrile even in the presence of three equivalents of *mtp*pms-Na. But an active catalyst is formed when the aromatic phosphine is replaced by L=pta, (pta-Me)CF₃SO₃, (pta-Bn)Cl

ligands. The $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ with three equivalents of $(\text{pta-Bn})\text{Cl}$ is the most effective ($\text{TOF} = 39,2 \text{ h}^{-1}$) and after separation of the product from the reaction mixture the aqueous solution of the catalyst can be reused five times without loss of activity. For comparison of the activities of $[\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\}_2] + 6 (\text{pta-Bn})\text{Cl}$ and $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4] + 3 (\text{pta-Bn})\text{Cl}$ *in situ* catalysts, various nitriles were hydrated in the presence of both types of catalysts. There was no significant difference: most nitriles transformed to the desired amide with 90-99% conversion. The *in situ* catalyst formed in the reaction of $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ and 3 eq. $(\text{pta-Bn})\text{Cl}$ is also active in the conversion of glycosyl cyanides with *O*-acetyl, *O*-benzoyl, and *O*-benzyl protecting groups to *C*-galactosyl formamide. The advantage of these catalyst systems is in that they are also applicable in the presence of acid- and base-sensitive functional groups.

To understand the outstanding effect of $(\text{pta-Bn})\text{Cl}$, *N*-alkylated pta derivatives were prepared using of *p*-substituted benzyl chlorides with $\text{R} = -t\text{Bu}, -\text{CH}_3, -\text{NO}_2, -\text{Cl}$ groups and the *in situ* prepared $\text{Ru}(\text{II})$ -complexes of ligands were used in the hydration of benzonitrile. The activity of *in situ* catalyst formed in the reaction of $[\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\}_2]$ and *N*-benzylated pta with electron-withdrawing ($\text{R} = \text{NO}_2, \text{Cl}$) substituents was found significantly smaller than the efficiency of other *in situ* catalysts. If $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ was used as $\text{Ru}(\text{II})$ -precursor, the ligand with the $-t\text{Bu}$ functional group reduced the conversion, while the ligands modified with $\text{R} = \text{CH}_3, \text{NO}_2, \text{Cl}$ had no significant effect on the conversions. *N*-alkylated pta derivatives with $\text{R} = -\text{CH}_3$ and $-\text{Cl}$ groups are new compounds and their molecular structures were determined by single crystal X-ray diffraction.

$[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ and $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta-Bn})]\text{Cl}$ hardly can catalyze the aqueous-organic biphasic isomerization of oct-1-en-3-ol in phosphate buffers ($\text{pH}=3\text{-}8$). However, they are active either at $\text{pH}>10$ or in

the presence of Na_2CO_3 . The aqueous solution of $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ and Na_2CO_3 retains its activity for five cycles. $[\text{Ru}(\eta^2\text{-O}_2\text{CO})(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ was also prepared and isolated as a single crystal (its molecular structure was determined by X-ray diffraction). This complex is significantly more active than the known *in situ* $[\text{RuCl}_2(\text{P})(\eta^6\text{-arene})]$ +base catalysts. Aqueous solutions of $[\text{Ru}(\eta^2\text{-O}_2\text{CO})(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ are close to neutral ($\text{pH}=7.24$) so this catalyst can be applied in case of base-sensitive substrates, too. The conversion of the isomerisation of water-soluble prop-1-en-3-ol and but-1-en-3-ol are less than that of water-insoluble substrates, such as pent-1-en-3-ol, hex-1-en-3-ol, hept-1-en-3-ol and oct-1-en-3-ol, which are rapidly converted to the corresponding ketones.

Anchoring of pta on Merrifield resin via chloromethylphenyl groups (~ 1 mmol/g) resulted in a covalently bonded pta ligand, which was confirmed by IR spectroscopy. A heterogenized half-sandwich Ru-phosphine complex was prepared by refluxing of methanolic solution of $[\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\}_2]$ in the presence of the modified resin and the P and Ru content of the product was determined by ICP-OES. It was shown that the activity of the Merrifield resin-supported Ru(II)-complex was less than the analogous $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta-Bn})]^+$, but it did not lose the activity for five cycles.

In the case of allylic alcohols the separation of the catalyst from the product is possible thanks to the biphasic system. The advantages of heterogenization are manifested mainly in those reactions where the product and the catalyst are in the same phase, such as e.g. the catalytic reduction of cyclohexanone by 2-propanol. According to the literature the conversion of this reaction catalyzed by $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{mtppps-Na})]$ ($\text{mtppps-Na}=\text{Na}$ salt of monosulfonated triphenylphosphine) is 99%. The solid-supported complex described in the previous paragraph showed 67% conversion in 3 hours under the same conditions. Similarly, $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ and

$[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta-Bn})]\text{Cl}$ catalyze the hydrogen transfer reduction of cyclohexanone as well as of benzaldehyde in 2-propanol, although with lower activity than the half-sandwich complex containing *mtppps* ligand. It was found that the optimum temperature for the reduction is the boiling point of 2-propanol (82°C). At lower temperatures, conversion was greatly reduced and there was hardly any conversion below 60°C. I studied the effects of several bases, of which Na_2CO_3 proved to be the most effective. It is preferable to use two equivalents of sodium carbonate in the reaction because in greater amounts it causes salting out and the conversion is reduced. The activity of *in situ* prepared $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{P})] + 2 \text{Na}_2\text{CO}_3$ catalysts was found higher than the $[\text{Ru}(\eta^2\text{-O}_2\text{CO})(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{P})]$ complexes (P = pta, *mtppps*-Na).

Various aldehydes and ketones can be transformed to the corresponding alcohol with *in situ* obtained $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})] + 2 \text{Na}_2\text{CO}_3$ catalyst. I have found that benzaldehyde derivatives containing electron-withdrawing substituents showed lower reactivities than those containing electron-donating substituents. Cinnamaldehyde yielded cinnamyl alcohol selectively. Among the ketones, conversions of acetophenone, its derivatives and the aliphatic octane-3-one were inferior to that of cyclohexanone.

In summary, I achieved the following "greening" of the field in study:

- Addition of water-soluble phosphines (P = pta, (pta-Bn)Cl) to aqueous solutions of Ru(II)-sources yielded *in situ* prepared catalysts which were more efficient catalysts of the hydration of nitriles than the $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-arene})(\text{P})]$ and $[\text{RuCl}_2(\text{pta})_4]$ catalysts are known in the literature. Furthermore, the preparation of complexes requires less time and chemicals, and it takes place with no need of organic solvent.
- The *in situ* synthesized catalysts are air-stable and can be reused multiple times (without loss of activity) after filtration.

- Aqueous solutions of $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ and $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta-Bn})]\text{Cl}$ with Na_2CO_3 effectively catalyze the aqueous-organic biphasic redox isomerization of allylic alcohols. Preparation of $[\text{Ru}(\eta^2\text{-O}_2\text{CO})(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ resulted in a catalyst which transforms allylic alcohols to ketones without need to use any environmentally harmful base.
- Although the activity of the aqueous solutions mentioned in the previous paragraph decreases with repeated use per cycle, I successfully anchored $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ on Merrifield resin; this supported catalyst which could be easily removed from the reaction mixture by filtration and was used in several subsequent reactions (cycles) without loss of activity.
- The 2-propanol solutions of $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{P})]$ ($\text{P}=\text{pta}$, $(\text{pta-Bn})\text{Cl}$, mtpms-Na) complexes catalyze the reduction of oxo compounds in the presence of Na_2CO_3 . The solid-supported catalyst is easily removed by filtration, making the isolation of the products simpler and more cost effective.

8. Irodalomjegyzék

- ¹ S. Ahrland, J. Chatt, N. R. Davies, A. A. Williams: The relative affinities of co-ordinating atoms for silver ion. Part II. Nitrogen, phosphorus and arsenic, *J. Chem. Soc.* **1958**, 276-288
- ² D. J. Daigle, A. B. Pepperman, S. L. Vail: Synthesis of a monophosphorus analog of hexamethylenetetramine, *J. Heterocyclic Chem.* **1974**, *11*, 407-408
- ³ D. J. Daigle, A. B. Pepperman: Chemical proof for the preferred nitrogen quarternization in 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane, *J. Heterocyclic Chem.* **1975**, *12*, 579-580
- ⁴ Udvardy Antal doktori értekezése: Vízoldható Ru(II)- és Rh(I)-foszfin komplexek szintézise és alkalmazása kétfázisú katalízisben, **2013**
- ⁵ A. Romerosa, T. Campos-Malpartida, C. Lidrissi, M. Saoud, M. Serrano-Ruiz, M. Peruzzini, J.A. Garrido-Cardenas, F.Garcia-Maroto: Synthesis, Characterization, and DNA Binding of New Water-Soluble Cyclopentadienyl Ruthenium(II) Complexes Incorporating Phosphines, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1289-1298
- ⁶ A. Mena-Cruz, P. Lorenzo-Luis, A. Romerosa, M. Saoud, and M. Serrano-Ruiz: Synthesis of the Water Soluble Ligands dmPTA and dmoPTA and the Complex [RuClCp(HdmoPTA)(PPh₃)](OSO₂CF₃) (dmPTA N,N'-Dimethyl-1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane, dmoPTA) 3,7-Dimethyl-1,3,7-triaza-5-phosphabicyclo[3.3.1]nonane, HdmoPTA) 3,7-H-3,7-Dimethyl-1,3,7-triaza-5-phosphabicyclo[3.3.1]nonane), *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6120-6128
- ⁷ K. J. Fisher, E. C. Alyea, N. Shahnazarian: A ³¹P NMR study of the water-soluble derivatives of 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane, *Phosphorus Sulfur* **1990**, *48*, 37-40
- ⁸ A. Udvardy, Cs. T. Szolnoki, F. Joó, Á. Kathó: Solvent-free N-alkylation of 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane (PTA), *Phosphorus Sulfur* **2019**, *194*, 469-470
- ⁹ D. J. Darensbourg, F. Joó, M. Kannisto, Á. Kathó, J. H. Reibenspies, D. J. Daigle: Water-soluble organometallic compounds. 4. Catalytic hydrogenation of aldehydes in an aqueous two-phase solvent system using a 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane complex of ruthenium *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 200-208
- ¹⁰ D. Darensbourg, F. Joó, M. Kannisto, Á. Kathó, J. H. Reibenspies: Water-soluble organometallic compounds. 2. Catalytic hydrogenation of aldehydes and olefins by new water-soluble 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane complexes of ruthenium and rhodium *Organometallics* **1992**, *11*, 1990-1993
- ¹¹ C. S. Allardyce, P. J. Dyson: Ruthenium in Medicine: Current Clinical Uses and Future Prospects *Platin. Met. Rev.* **2001**, *45*, 62-69
- ¹² A. Udvardy, P. Juhász, A. Cs. Bényei, F. Joó, Á. Kathó: Two in one: Charged tertiary phosphines held together by ionic or covalent interactions as bidentate phosphorus ligands for synthesis of half-sandwich Ru(II)-complexes, *Polyhedron* **2013**, *60*, 1-9
- ¹³ J. Díez, M. P. Gamasa, E. Lastra, A. García-Fernández, M. P. Tarazona: Transfer Hydrogenation of Ketones Catalysed by New Half-Sandwich Ruthenium(II) Complexes Bearing the Sulfonated Phosphane (metaSulfonatophenyl)diphenylphosphane Potassium Salt (TPPMS), *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *2006*, 2855-2864

-
- ¹⁴ A. Udvardy, A. Cs. Bényei, Á. Kathó: The dual role of cis-[RuCl₂(dmsO)₄] in the synthesis of new water-soluble Ru(II)ephosphane complexes and in the catalysis of redox isomerization of allylic alcohols in aqueouseorganic biphasic systems, *J. Organomet. Chem.* **2012**, 717, 116-122
- ¹⁵ R. C. van der Drift, E. Bouwman, E. Drent: Homogeneously catalysed isomerisation of allylic alcohols to carbonyl compounds, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 650, 1-24
- ¹⁶ R. Uma, C. Crévisy, R. Grée: Catalytic Enantioselective C–H Activation by Means of Metal–Carbenoid-Induced C–H Insertion, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 27-52
- ¹⁷ N. Kuźnik, S. Krompiec: Transition metal complexes as catalysts of double-bond migration in O-allyl systems, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 222-233
- ¹⁸ J. García-Alvarez, J. Gimeno, F. J. Suárez: Redox Isomerization of Allylic Alcohols into Carbonyl Compounds Catalyzed by the Ruthenium(IV) Complex [Ru(η³:η³-C¹⁰H¹⁶)Cl(κ² O, O-CH₃CO₂)] in Water and Ionic Liquids: Highly Efficient Transformations and Catalyst Recycling, *Organometallics* **2011**, 30, 2893-2896
- ¹⁹ A. E. Díaz-Álvarez, P. Crochet, V. Cadierno: Ruthenium-catalyzed reduction of allylic alcohols using glycerol as solvent and hydrogen donor, *Catal. Comm.* **2011**, 13, 91-96
- ²⁰ C. Vidal, F. J. Suárez, J. García-Álvarez: Deep eutectic solvents (DES) as green reaction media for the redox isomerization of allylic alcohols into carbonyl compounds catalyzed by the ruthenium complex [Ru(η³:η³-C₁₀H₁₆)Cl₂(benzimidazole)], *Catal. Comm.* **2014**, 44, 76-79
- ²¹ a) V. Cadierno, P. Crochet, J. Gimeno: Ruthenium-Catalyzed Isomerizations of Allylic and Propargylic Alcohols in Aqueous and Organic Media: Applications in Synthesis, *Synlett* **2008**, 8, 1105-1124
- b) P. Lorenzo-Luis, A. Romerosa, M. Serrano-Ruiz: Catalytic Isomerization of Allylic Alcohols in Water, *ACS Catal.* **2012**, 2, 1079-1086
- c) N. Ahlsten, A. Bartoszewicz, B. Martín-Matute: Allylic alcohols as synthetic enolate equivalents: Isomerisation and tandem reactions catalysed by transition metal complexes, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 1660-1670
- d) P. Crochet, V. Cadierno: Arene-ruthenium(II) complexes with hydrophilic P-donor ligands: versatile catalysts in aqueous media, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 12447-12462
- e) N. Nebra, J. Garcia-Alvarez, Ruthenium-Catalyzed Isomerization of Allylic and Propargylic Alcohols in Non-Conventional Solvents, in: G. P. Keeler (Ed), *Ruthenium: Synthesis, Physicochemical Properties and Applications*, Nova Science Publishers, Inc. New York, 2014, pp. 166-202
- ²² D.V. McGrath, R. H. Grubbs: The Mechanism of Aqueous Ruthenium(II)-Catalyzed Olefin Isomerization, *Organometallics* **1994**, 13, 224-235
- ²³ S. Díez-González, N. Marion, S. P. Nolan: N-Heterocyclic Carbenes in Late Transition Metal Catalysis, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3612-3676
- ²⁴ C. S. J. Cazin (Ed), *N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis and Organocatalysis*, Springer, Dordrecht, 2011

- ²⁵ P. Csabai, F. Joó: Synthesis and Catalytic Properties of New Water-Soluble Ruthenium(II)-N-Heterocyclic Carbene Complexes, *Organometallics* **2004**, 23, 5640-5643
- ²⁶ M. Fekete, F. Joó: Transfer hydrogenation of carbonyl compounds and alkenes catalyzed by ruthenium(II)-N-heterocycle carbene complexes, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2007**, 72, 1037-1045
- ²⁷ T. Campos-Malpartida, M. Fekete, Á. Kathó, F. Joó, A. Romerosa, M. Saoud, W. Wojtków: Redox isomerisation of allylic alcohols catalysed by water-soluble ruthenium complexes in aqueous systems, *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 468-474
- ²⁸ B. González, P. Lorenzo-Luis, M. Serrano-Ruiz, É.Papp, M. Fekete, K. Csépké, K. Ósz, Á. Kathó, F. Joó, A. Romerosa: Catalysis of redox isomerization of allylic alcohols by $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$ and $[\text{RuCp}(\text{mPTA})_2(\text{OH}_2\text{-KO})](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})_0.5$: Unusual influence of the pH and interaction of phosphate with catalyst on the reaction rate, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2010**, 326, 15-20
- ²⁹ M. Serrano-Ruiz, P. Lorenzo-Luis, A. Romerosa, A. Mena-Cruz: Catalytic isomerization of allylic alcohols in water by $[\text{RuClCp}(\text{PTA})_2]$, $[\text{RuClCp}(\text{HPTA})_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{RuCp}(\text{DMSO-}\kappa\text{S})(\text{PTA})_2]\text{Cl}$, $[\text{RuCp}(\text{DMSO-}\kappa\text{S})(\text{PTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)$ and $[\text{RuCp}(\text{DMSO-}\kappa\text{S})(\text{HPTA})_2]\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 7622-7630
- ³⁰ A. Mena-Cruz, M. Serrano-Ruiz, P. Lorenzo-Luis, A. Romerosa, Á. Kathó, F. Joó, L.M. Aguilera-Sáez: Evaluation of catalytic activity of $[\text{RuClCp}(\text{dmoPTA})(\text{PPh}_3)](\text{OSO}_2\text{CF}_3)$ in the isomerization of allylic alcohols in water (dmoPTA = 3,7-dimethyl-1,3,7-triaza-5-phosphabicyclo[3.3.1]nonane), *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2016**, 411, 27-33
- ³¹ V. Cadierno, P. Crochet, S.E. García-Garrido, J. Gimeno: Water-soluble ruthenium(II) catalysts $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-arene})\text{-P}(\text{CH}_2\text{OH})_3]$ for isomerization of allylic alcohols and alkyne hydration, *Dalton Trans.* **2004**, 21, 3635-3641
- ³² P. Crochet, J. Díez, M.A. Fernández-Zúmel, J. Gimeno: Catalytic Isomerization of Allylic Alcohols by $(\eta^6\text{-}p\text{-Cymene})\text{-Ruthenium(II)}$ Complexes in Organic and Aqueous Media: New Recyclable and Highly Efficient Catalysts in Water Containing Ammonium-Functionalized Ligands, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, 348, 93-100
- ³³ B. Lastra-Barreira, J. Díez, P. Crochet: Highly water-soluble arene-ruthenium(II) complexes: application to catalytic isomerization of allylic alcohols in aqueous medium, *Green Chem.* **2009**, 11, 1681-1686
- ³⁴ P. Servin, R. Laurent, L. Gonsalvi, M. Tristany, M. Peruzzini, J. P. Majoral, A.-M. Caminade: Grafting of water-soluble phosphines to dendrimers and their use in catalysis: positive dendritic effects in aqueous media, *Dalton Trans.* **2009**, 4432-4434
- ³⁵ B. S. Murray, M. V. Babak, C. G. Hartinger, P. J. Dyson: The development of RAPTA compounds for the treatment of tumors, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, 306, 86-114
- ³⁶ V. Cadierno, J. Francos, J. Gimeno: Ruthenium-catalyzed synthesis of β -oxo esters in aqueous medium: Scope and limitations, *Green Chem.* **2010**, 12, 135-143
- ³⁷ E. Musengimana, C. Fatakanwa: Catalytic activity assessment of $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})(\text{PTA})]$ in the synthesis of enol esters, *J. Iran. Chem. Soc.* **2016**, 13, 253-259

-
- ³⁸ H. Horváth, G. Laurenczy, Á. Kathó: Water-soluble (η^6 -arene)ruthenium(II)-phosphine complexes and their catalytic activity in the hydrogenation of bicarbonate in aqueous solution, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 1036-1045
- ³⁹ (a) The Chemistry of Amides; Zabicky, J., Ed.; Wiley-Interscience: New York, **1970**; (b) The Amide Linkage: Structural Significance in Chemistry, Biochemistry and Materials Science; Greenberg, A., Breneman, C. M., Liebman, J. F., Eds.; Wiley: New York, **2000**; (c) Methoden Der Organischen Chemie (Houben-Weyl); Müller, E., Ed., 4th ed.; Georg Thieme Verlag: Stuttgart, **1985**; E 5(2), 1024–1031.
- ⁴⁰ R. García-Álvarez, J. Francos, E. Tomás-Mendivil, P. Crochet, V. Cadierno: Metal-catalyzed nitrile hydration reactions: The specific contribution of ruthenium, *J. Organomet. Chem.* **2014**, 1-12
- ⁴¹ (a) Larock, R. C. Comprehensive Organic Transformations, 2nd ed.; Wiley-VCH: New York, 1999, 1988. (b) A. L. J. Beckwith, The Chemistry of Amides: Synthesis of Amides; Zabicky, J., Ed.; Interscience: New York, 1970, 73.
- ⁴² (a) J. C. Westfahl, T. L. Gresham: Vinylidene Cyanide. VI. The Aluminum Chloride Catalyzed Reaction with t-Alkanes *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 936-939 (b) E. Testa, L. Fontanella, G. F. Cristiani, L. Mariani: Auf das Zentralnervensystem wirkende Substanzen XV. Über Azetidin-2,4-Dione (Malonimide) *Helv. Chim. Acta* **1959**, 42, 2370-2379
- ⁴³ (a) J. Hall, M. Gisler: A simple method for converting nitriles to amides. Hydrolysis with potassium hydroxide in tert-butyl alcohol, *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 3769-3770 (b) S. Linke: N-Alkylcarboxamide aus Nitrilen unter basischen Bedingungen, *Synthesis* **1978**, 4, 303-304
- ⁴⁴ H. R. Snyder, C. T. Elston: Polyphosphoric Acid as a Reagent in Organic Chemistry. VI.1 The Hydrolysis of Nitriles to Amides, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 3039
- ⁴⁵ C. R. Hauser, C. J. Eby: The Conversion of β -Ketonitriles to β -Ketoamides by Boron Fluoride in Aqueous Acetic Acid and by Polyphosphoric Acid, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 725-727
- ⁴⁶ C. P. Wilgus, S. Downing, E. Molitor, S. Bains, R. M. Pagni, G. W. Kabalka: The acid-catalyzed and uncatalyzed hydrolysis of nitriles on unactivated alumina, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 3469-3472
- ⁴⁷ V. Y. Kukushkin, A. J. L. Pombeiro: Additions to Metal-Activated Organonitriles, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 1771-1802
- ⁴⁸ V. Y. Kukushkin, A. J. L. Pombeiro: Metal-mediated and metal-catalyzed hydrolysis of nitriles, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, 358, 1-21
- ⁴⁹ T. J. Ahmed, S. M. M. Knapp, D. R. Tyler: Frontiers in catalytic nitrile hydration: Nitrile and cyanohydrin hydration catalyzed by homogeneous organometallic complexes, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 949-974
- ⁵⁰ G. Villain, C. Constant, A. Gaset, P. Kalck: Selective catalysis of the hydration of nitriles to amides: evidence for an efficient homogeneous precursor containing a Pd-OH bond, *J. Mol. Catal.* **1980**, 7, 355-364

-
- ⁵¹ G. Villain, P. Kalck, A. Gaset: Regioselective hydration of acrylonitrile to give acrylamide catalyzed by (Pd(OH)₂(bipyridine)(H₂O)), *Tetrahedron Lett.* **1980**, 21, 2901-2904
- ⁵² M. C. K.-B. Djoman, A. N. Ajjou: The hydration of nitriles catalyzed by water-soluble rhodium complexes, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 4845-4849
- ⁵³ K. Hiraki, Y. Kinoshita, J. Kinoshita-Kawashima, H. Kawano: Formation of N-imidoylimidatoruthenium(II) complexes via ruthenium-promoted hydration of nitriles *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 291-298
- ⁵⁴ R. García-Álvarez, J. Díez, P. Crochet, V. Cadierno: Arene-Ruthenium(II) complexes containing amino-phosphine ligands as catalysts for nitrile hydration reactions, *Organometallics* **2010**, 29, 3955-3965
- ⁵⁵ V. Cadierno, J. Francos, J. Gimeno: Selective ruthenium-catalyzed cydration of nitriles to amides in pure aqueous medium under neutral conditions, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 6601-6605
- ⁵⁶ R. García-Álvarez, J. Díez, P. Crochet, V. Cadierno: Arene-ruthenium(II) complexes containing inexpensive tris(dimethylamino)phosphine: highly efficient catalysts for the selective hydration of nitriles into amides *Organometallics* **2011**, 30, 5442-5451
- ⁵⁷ R. García-Álvarez, J. Francos, P. Crochet, V. Cadierno: Ibuprofenamide: a convenient method of synthesis by catalytic hydration of 2-(4-isobutylphenyl)propionitrile in pure aqueous medium, *Tetrahedron Lett.* **2011**, 52, 4218-4220
- ⁵⁸ R. García-Álvarez, M. Zablocka, P. Crochet, C. Duhayon, J.-P. Majoral, V. Cadierno: Thiazolyl-phosphine hydrochloride salts: Effective auxiliary ligands for ruthenium-catalyzed nitrile hydration reactions and related amide bond forming processes in water, *Green Chem.* **2013**, 15, 2447-2456
- ⁵⁹ W.-C. Lee, B. J. Frost: Aqueous and biphasic nitrile hydration catalyzed by a recyclable Ru(II) complex under atmospheric conditions, *Green Chem.* **2012**, 14, 62-66
- ⁶⁰ W.-C. Lee, J. M. Sears, R. A. Enow, K. Eads, D. A. Krogstad, B. J. Frost: Hemilabile β -Aminophosphine ligands derived from 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane: Application in aqueous ruthenium catalyzed nitrile hydration, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 1737-1746
- ⁶¹ W. L. Ounkham, J. A. Weeden, B. J. Frost: Aqueous-phase nitrile hydration catalyzed by an in situ generated air-stable ruthenium catalyst, *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 10013-10020
- ⁶² I. Ferrer, J. Rich, X. Fontrodona, M. Rodríguez, I. Romero: Ru(II) complexes containing dmso and pyrazolyl ligands as catalysts for nitrile hydration in environmentally friendly media *Dalton Trans.* **2013**, 42, 13461-13469
- ⁶³ V. Cadierno, J. Díez, J. Francos, J. Gimeno: Bis(allyl)ruthenium(IV) complexes containing water-soluble phosphane ligands: synthesis, structure, and application as catalysts in the selective hydration of organonitriles into amides, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 9808-9817
- ⁶⁴ L. Menéndez-Rodríguez, P. Crochet, V. Cadierno: Catalytic isomerization of allylic alcohols promoted by complexes [RuCl₂(η^6 -arene)(PTA-Me)] under homogeneous conditions and supported on Montmorillonite K-10, *J. Mol. Catal.-A.* **2013**, 366, 390-399

-
- ⁶⁵ S. E. Garca-Garrido, J. Francos, V. Cadierno, J. Basset, V. Polshettiwar: Chemistry by Nanocatalysis: First Example of a SolidSupported RAPTA Complex for Organic Reactions in Aqueous Medium, *ChemSusChem* **2011**, 4, 104 – 111
- ⁶⁶ S. Sahoo, H. Lundberg, M. Edén, N. Ahlsten, W. Wan, X. Zou, B. Martín-Matute: Single Site Supported Cationic Rhodium(I) Complexes for the Selective Redox Isomerization of Allylic Alcohols, *ChemCatChem* **2012**, 2, 243-250
- ⁶⁷ P. Servin, R. Laurent, H. Dib, L. Gonsalvi, M. Peruzzini, J. Majoral, A. Caminade: Number of terminal groups versus generation of the dendrimer, which criteria influence the catalytic properties? *Tetrahedron Lett.* **2012**, 53, 3876-3879
- ⁶⁸ G. Rashinkar, S. Kamble, A. Kumbhar, R. Salunkhe: An expeditious synthesis of homoallylic alcohols using Brønsted acidic supported ionic liquid phase catalyst with pendant ferrocenyl group, *Catal. Commun.* **2011**, 12, 1442-1447
- ⁶⁹ F. S. H. Simanjuntak, J. S. Choi, G. Lee, H. J. Lee, S. D. Lee, M. Cheong, H. S. Kim, H. Lee: Synthesis of glycerol carbonate from the transesterification of dimethyl carbonate with glycerol using DABCO and DABCO-anchored Merrifield resin, *Appl. Catal. B: Environ.* **2015**, 165, 642-650
- ⁷⁰ M. L. Kantama, T. Ramani, L. Chakrapani, B.M. Choudary: Oxidative kinetic resolution of racemic secondary alcohols catalyzed by resin supported sulfonato-Mn(salen) complex in water, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, 274, 11-15
- ⁷¹ B. Atrash, J. Readerb, M. Bradleya: Reusable resin plug-bound palladium catalysts for organic synthesis, *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 4779-4782
- ⁷² C. Diebold, A. Derible, J. Becht, C. Le Drian: A simple and efficient reusable polystyrene-supported palladium catalyst for Hiyama cross-coupling, *Tetrahedron* **2013**, 69, 264-267
- ⁷³ . Szilágyi, O. Berkesi, M. Sipiczki, L. Korecz, A. Rockenbauer, I. Pálinkó: Preparation, Characterization and Catalytic Activities of Immobilized Enzyme Mimics, *Catal. Lett.* **2009**, 127, 239-247
- ⁷⁴ D. Wang, D. Astruc: The Golden Age of Transfer Hydrogenation, *Chem. Rev.* **2015**, 115, 6621-6686
- ⁷⁵ Y. Sasson, J. Blum: Homogeneous catalytic transfer-hydrogenation of α,β -unsaturated carbonyl compounds by dichlorotris(triphenylphosphine)ruthenium (II), *Tetrahedron Lett.* **1971**, 24, 2167-2170
- ⁷⁶ J. Blum, Y. Sasson, S. Iflah: Hydrogen transfer from formyl compounds to α,β -unsaturated ketones catalyzed by Ru, Rh and Ir complexes, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 11, 1015-1018
- ⁷⁷ Y. Sasson, J. Blum: Dichlorotris(triphenylphosphine)ruthenium-Catalyzed Hydrogen Transfer from Alcohols to Saturated and α,β -Unsaturated Ketones, *J. Org. Chem.* **1975**, 40, 1887-1896
- ⁷⁸ R. L. Chowdhury, J. Bäckvall: Efficient Ruthenium-catalysed Transfer Hydrogenation of Ketones by Propan-2-ol *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1063-1064

-
- ⁷⁹ V. Dragutan, I. Dragutan, L. Delaude, A. Demonceau: NHC-Ru complexes-Friendly catalytic tools for manifold chemical transformations, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 765-794
- ⁸⁰ S. Enthaler, R. Jackstell, B. Hagemann, K. Junge, G. Erre, M. Beller: Efficient transfer hydrogenation of ketones in the presence of ruthenium *N*-heterocyclic carbene catalysts, *J. Organomet. Chem* **2006**, *691*, 4652-4659
- ⁸¹ A. A. Danopoulos, S. Winston, W. B. Motherwell: Stable *N*-functionalised 'pincer' bis carbene ligands and their ruthenium complexes; synthesis and catalytic studies, *Chem. Commun.* **2002** 1376-1377
- ⁸² M. Poyatos, J. A. Mata, E. Falomir, R. H. Crabtree, E. Peris: New Ruthenium(II) CNC-Pincer Bis(carbene) Complexes: Synthesis and Catalytic Activity, *Organometallics* **2003**, *22*, 1110-1114
- ⁸³ X. Li, G. Wang, F. Chen, Y. Li, X. Chen, Z. Xue: Ruthenium(II) carbonyl chloride complexes containing pyridine-functionalised bidentate *N*-heterocyclic carbenes: Synthesis, structures, and impact of the carbene ligands on catalytic activities, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *378*, 280-287
- ⁸⁴ F. E. Fernández, M. C. Puerta, P. Valerga: Half-Sandwich Ruthenium(II) Picolyl-NHC Complexes: Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity in Transfer Hydrogenation Reactions, *Organometallics* **2011**, *30*, 5793-5802
- ⁸⁵ F. E. Fernández, M. C. Puerta, P. Valerga: Ruthenium(II) Picolyl-NHC Complexes: Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity in Amine *N*-alkylation and Transfer Hydrogenation Reactions *Organometallics* **2012**, *31*, 6868-6879
- ⁸⁶ M. Aydemir, N. Meric, A. Baysal, C. Kayan, M. Togrul, B. Gümgüm: New Chiral Phosphinite Ligands with *C*₂-Symmetric Axis and their Possible Applications in Ru-Catalyzed Asymmetric Transfer Hydrogenation, *Appl. Organomet. Chem.* **2010**, *24*, 215-221
- ⁸⁷ M. Aydemir, N. Meric, F. Durap, A. Baysal, M. Togrul: Asymmetric Transfer Hydrogenation of Aromatic Ketones with the Ruthenium(II) Catalyst Derived from *C*₂ Symmetric *N,N'*-bis[(1*S*)-1-benzyl-2-*O*-(diphenylphosphinite)ethyl]ethanediamide, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 1392-1398
- ⁸⁸ M. Aydemir, N. Meric, A. Baysal, B. Gümgüm, M. Togrul, Y. Turgut: A Modular Design of Ruthenium(II) Catalysts with Chiral *C*₂-Symmetric Phosphinite Ligands for Effective Asymmetric Transfer Hydrogenation of Aromatic Ketones, *Tetrahedron: Asymmetry* **2010**, *21*, 703-710
- ⁸⁹ M. Aydemir, K. Rafikova, N. Kystaubayeva, S. Pasa, N. Meric, Y. S. Ocak, A. Zazybin, H. Temel, N. Gurbuz, I. Ozdemir: Ionic Liquid Based Ru(II)-Phosphinite Compounds and their Catalytic Use in Transfer Hydrogenation: X-ray Structure of an Ionic Compound 1-Chloro-3-(3-methylimidazolidin-1-yl)propan-2-ol, *Polyhedron* **2014**, *81*, 245-255
- ⁹⁰ M. Aydemir, N. Meric, A. Baysal, Y. Turgut, C. Kayan, S. Şeker, M. Toğrul, B. Gümgüm: Asymmetric transfer hydrogenation of acetophenone derivatives with novel chiral phosphinite based η^6 -*p*-cymene/ruthenium(II) catalysts, *J. Organomet. Chem* **2011**, *696*, 1541-1546

-
- ⁹¹ A. Fujii, S. Hashiguchi, N. Uematsu, T. Ikariya, R. Noyori: Ruthenium(II)-Catalyzed Asymmetric Transfer Hydrogenation of Ketones Using a Formic Acid-Triethylamine Mixture, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2521-2522
- ⁹² S. Hashiguchi, A. Fujii, J. Takehara, T. Ikariya, R. Noyori: Asymmetric Transfer Hydrogenation of Aromatic Ketones Catalyzed by Chiral Ruthenium(II) Complexes, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7562-7563
- ⁹³ N. Uematsu, A. Fujii, S. Hashiguchi, T. Ikariya, R. Noyori: Asymmetric Transfer Hydrogenation of Imines, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4916-4917
- ⁹⁴ (a) J. Canivet, G. Labat, H. Stoeckli-Evans, G. Süß-Fink: Water-Soluble Arene Ruthenium Complexes Containing a *trans*-1,2-Diaminocyclohexane Ligand as Enantioselective Transfer Hydrogenation Catalysts in Aqueous Solution, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4493-4500 (b) J. Canivet, G. Süß-Fink: Water-soluble arene ruthenium catalysts containing sulfonated diamine ligands for asymmetric transfer hydrogenation of α -aryl ketones and imines in aqueous solution, *Green Chem.* **2007**, *9*, 391-397
- ⁹⁵ Y. Ma, H. Liu, L. Chen, X. Cui, J. Zhu, J. Deng: Asymmetric Transfer Hydrogenation of Prochiral Ketones in Aqueous Media with New Water-Soluble Chiral Vicinal Diamine as Ligand, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2103-2106
- ⁹⁶ H. Huo, Z. Zhou, A. Zhang, L. Wu: Ruthenium(II)-catalyzed transfer hydrogenation of aldehydes with new water-soluble monotosylated ethylenediamines as ligands, *Res Chem Intermed* **2012**, *38*, 261-268
- ⁹⁷ R. Noyori, M. Yamakawa, S. Hashiguchi: Metal-Ligand Bifunctional Catalysis: A Nonclassical Mechanism for Asymmetric Hydrogen Transfer between Alcohols and Carbonyl Compounds, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7931-7944
- ⁹⁸ V. Cadierno, P. Crochet, J. Díez, S. E. García-Garrido, J. Gimeno: Efficient Transfer Hydrogenation of Ketones Catalyzed by the Bis(isocyanide)-Ruthenium(II) Complexes *trans,cis,cis*-[RuX₂(CNR)₂(dppf)] (X=Cl, Br; dppf = 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene): Isolation of Active Mono- and Dihydride Intermediates, *Organometallics* **2004**, *23*, 4836-4845
- ⁹⁹ A. Bényei, F. Joó: Organometallic catalysis in aqueous solutions: the biphasic transfer hydrogenation of aldehydes catalyzed by water-soluble phosphine complexes of ruthenium, rhodium and iridium, *J. Mol. Catal.* **1990**, *58*, 151-163
- ¹⁰⁰ F. Joó: Aqueous biphasic hydrogenations, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 738-745
- ¹⁰¹ Horváth Henrietta doktori értekezés: Új, vízzoldható Ru(II)-foszfin komplexek előállítása és katalitikus alkalmazása, 2006
- ¹⁰² J. Díez, M. P. Gamasa, E. Lastra, A. García-Fernández, M. P. Tarazona: Transfer hydrogenation of ketones catalysed by new half-sandwich ruthenium(II) complexes bearing the sulfonated phosphane (meta-Sulfonatophenyl)diphenylphosphane potassium salt (TPPMS), *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2855-2864
- ¹⁰³ F. Joó, J. Kovács, Á. Kathó, A. C. Bényei, T. Decuir, D.J. Darensbourg: (Meta-Sulfonatophenyl) Diphenylphosphine, Sodium Salt and its Complexes with Rhodium (I), Ruthenium (II), Iridium (I), *Inorg. Synth.*, **1998**, *32*, 1-8.

-
- ¹⁰⁴ (a) B. R. James, E. Ochiai, G. I. Rempel: Ruthenium (II) halide dimethylsulphoxide complexes from hydrogenation reactions, *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters*, **1971**, 7, 781-791 (b) I. P. Evans, A. Spencer, G. J. Wilkinson, Dichlorotetrakis(dimethyl sulphoxide)ruthenium(II) and its use as a source material for some new ruthenium(II) complexes, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1973**, 204-209
- ¹⁰⁵ M. A. Benett, A. K. Smith: Arene ruthenium(II) complexes formed by dehydrogenation of cyclohexadienes with ruthenium(III) trichloride, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 233-241
- ¹⁰⁶ P. S. Hallman, T. A. Stephenson, G. Wilkinson: Tetrakis(triphenylphosphine)-dichlororuthenium(II) and Tris(triphenylphosphine)dichlororuthenium(II), *Inorg. Synth.* **1970**, 12, 237-240
- ¹⁰⁷ M.C. Burla, R. Caliendo, M. Camalli, B. Carrozzini, G.L. Cascarano, L. De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori, D. Siliqi, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.* **2007**, 40, 609-613
- ¹⁰⁸ (a) G. M. Sheldrick: SHELXT - Integrated space-group and crystal-structure determination *Acta Cryst.* **2015**, A71, 3-8; (b) G. M. Sheldrick: A short history of SHELX, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **2008**, 64, 112-122
- ¹⁰⁹ L. J. Farrugia: WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 837-838
- ¹¹⁰ O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R. J. Gildea, J.A.K. Howard, H. Puschmann: OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program, *J. Appl. Cryst.* **2009**, 42, 339-341
- ¹¹¹ S. P. Westrip: PubCIF: Software for editing, validating and formatting crystallographic information files, *J. Appl. Crystallogr.* **2010**, 43, 920-925
- ¹¹² C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. Van De Streek, P.A. Wood: Mercury CSD 2.0 - New features for the visualization and investigation of crystal structures, *J. Appl. Crystallogr.* **2008**, 41, 466-470.
- ¹¹³ A. Udvardy, A. Csaba Bényei, P. Juhász, F. Joó, Á. Kathó: Two in one: Charged tertiary phosphines held together by ionic or covalent interactions as bidentate phosphorus ligands for synthesis of half-sandwich Ru(II)-complexes, *Polyhedron* **2013**, 60, 1-9
- ¹¹⁴ C. S. Allardyce, P. J. Dyson, D. J. Ellis, S. L. Heath: [Ru(η^6 -p-cymene)Cl₂(pta)] (pta = 1,3,5-triaza-7-phosphatricyclo- [3.3.1.1]decane): a water soluble compound that exhibits pH dependent DNA binding providing selectivity for diseased cells, *Chem. Commun.* **2001**, 1396-1397
- ¹¹⁵ B. Demerseman, M. D. Mbaye, D. Sémeril, L. Toupet, C. Bruneau, P. H. Dixneuf: Direct Preparation of [Ru(η^2 -O₂CO)(η^6 -arene)(L)] Carbonate Complexes (L = Phosphane, Carbene) and Their Use as Precursors of [RuH₂(p-cymene)(PCy₃)] and [Ru(η^6 -arene)(L)(MeCN)₂][BF₄]₂: X-ray Crystal Structure Determination of [Ru(η^2 -O₂CO)(p-cymene)(PCy₃)]·1/2CH₂Cl₂ and [Ru(η^2 -O₂CO)(η^6 -C₆Me₆)(PMe₃)]·H₂O, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2006, 1174-1184

-
- ¹¹⁶ J. L. Drake, C. M. Manna, J. A. Byers: Enhanced Carbon Dioxide Hydrogenation Facilitated by Catalytic Quantities of Bicarbonate and Other Inorganic Salts, *Organometallics* **2013**, 32, 6891-6894
- ¹¹⁷ S. Gowrisankar, H. Neumann, A. Spannenberg, M. Beller: (η^6 -Benzene)(carbonato- κ^2O,O')[di-cyclohex-yl(naphthalen-1-ylmeth-yl)phosphane- κP]ruthenium(II) chloro-form tris-olvate, *Acta Cryst.* **2014**, 70, 272-273
- ¹¹⁸ H. Horvath, G. Laurenczy, A. Kathó: Water-soluble (η^6 -arene)ruthenium(II)-phosphine complexes and their catalytic activity in the hydrogenation of bicarbonate in aqueous solution, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 1036-1045
- ¹¹⁹ A. Azua, S. Sanz, E. Peris: Sulfonate-Functionalized NHC-Based Ruthenium Catalysts for the Isomerization of Allylic Alcohols in Water. Recyclability Studies, *Organometallics* **2010**, 29, 3661-3664

9. Publikációs lista

Az értekezés témájához kapcsolódó közlemények

1. Evelin Bolyog-Nagy, Antal Udvardy, Ferenc Joó, Ágnes Kathó
Efficient and selective hydration of nitriles to amides in aqueous systems with Ru(II)-phosphaurotropine catalysts **Tetrahedron Letters** 55 (2014) 3615-3617
IF=2,379
2. Anup Kumar Misra, Éva Bokor, Sándor Kun, Evelin Bolyog-Nagy, Ágnes Kathó, Ferenc Joó, László Somsák
Chemoselective hydration of glycosyl cyanides to C-glycosyl formamides using ruthenium complexes in aqueous media **Tetrahedron Letters** 44 (2015) 5995-5998
IF=2,347
3. Evelin Bolyog-Nagy, Antal Udvardy, Ágnes Barczáné-Bertók, Ferenc Joó, Ágnes Kathó
Facile synthesis of $[Ru(\eta^2-O_2CO)(pta)(\eta^6-p\text{-cymene})]$, an outstandingly active Ru(II) half-sandwich complex for redox isomerization of allylic alcohols **Inorganica Chimica Acta** 455 (2017) 514-520
IF=2,264
4. Antal Udvardy, Manuel Serrano-Ruiz, Vincenzo Passarelli, Evelin Bolyog-Nagy, Ferenc Joó, Ágnes Kathó, Antonio Romerosa
Synthesis and catalytic activity of new, water-soluble mono- and dinuclear ruthenium(II) complexes containing 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane: study of the effect of the visible light **Inorganica Chimica Acta** 470 (2018) 82-92
IF=2,433

Az értekezés témakörében tartott előadások

1. Bolyog-Nagy E., Udvardy A., Joó F., Kathó Á.: *Nitrilek szelektív hidratálása amidokká foszfaurotropint tartalmazó Ru(II)-komplexekkel vizes közegben* **48. Komplexkémiái Kollokvium 2014. 05. 28-30. Siófok, Magyarország**
2. Bolyog-Nagy E., Udvardy A., Joó F., Kathó Á.: *Nitrilek hidratálása Ru-, Rh- és Ir- foszfaurotropin komplexekkel* **49. Komplexkémiái Kollokvium 2015. 05. 26-28. Siófok, Magyarország**
3. Udvardy A., M. Serrano-Ruiz, V. Passarelli, Bolyog-Nagy E., Joó F., A. Romerosa, Kathó Á.: *A látható fény hatása a foszfaurotropint tartalmazó Ru-komplexek előállítására és reakcióira* **49. Komplexkémiái Kollokvium 2015. 05. 26-28. Siófok, Magyarország**
4. Bolyog-Nagy E., Udvardy A., Barczáné-Bertók Á., Joó F., Kathó Á.: *Allil-alkoholok redukciója és redox izomerizációja Ru(II)-komplexszekkel* **XXI. Nemzetközi Vegyészkonferencia 2015. 09. 23-27. Csíksomlyó, Románia**
5. Udvardy A., Bolyog-Nagy E., Bényei A., Joó F., Kathó Á.: *Foszfaurotropin: kicsi, de hatékony* **XXI. Nemzetközi Vegyészkonferencia 2015. 09. 23-27. Csíksomlyó, Románia**
6. Bolyog-Nagy E., Udvardy A., Barczáné Bertók Á., Joó F., Kathó Á.: *Allil-alkoholok redox izomerizációja foszfa-urotropint tartalmazó félszendvics Ru(II)-katalizátorokkal* **50. Komplexkémiái Kollokvium 2016. 05. 30.-06. 01. Balatonvilágos, Magyarország**

Az értekezés témakörében bemutatott poszterek

1. Udvardy A., Nagy E., Joó F., Kathó Á.: *Homogén és heterogenizált N-alkil-1,3,5-triaza-7-foszfaadamantán tartalmazó Ru(II)-katalizátorok* **XVIII. Nemzetközi Vegyészkonferencia 2012. 11. 22-25. Félixfürdő, Románia**

-
2. Udvardy A., Nagy E., Joó F., Kathó Á.: *Homogén és heterogenizált N-alkil-1,3,5-triaza-7-foszfadamantánt tartalmazó Ru(II)-katalizátorok* **XXXV. Kémiai Előadói Napok, 2012. 10. 29-31. Szeged, Magyarország**
 3. A. Udvardy, E. Bolyog-Nagy, Á. Kathó: *Ru(II)-complexes of N-alkyl-1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane as homogeneous and heterogenized catalysts* **18th International Symposium on Homogeneous Catalysis 2012. 07. 09-13. Toulouse, Franciaország**
 4. Bolyog-Nagy E., Udvardy A., Forgács V., Horváth H., Joó F., Kathó Á.: *Dehalogénezés és hidratálás foszfaurotropinokat tartalmazó félszendvics Ru-komplexekkel* **XX. Nemzetközi Vegyészkonferencia 2014. 11. 06-09. Kolozsvár, Románia**
 5. E. Bolyog-Nagy, A. Udvardy, F. Joó, Á. Kathó: *Efficient and selective hydration of nitriles to amides in aqueous systems with Ru(II)-phosphaurotropine catalysts* **19th International Symposium on Homogenous Catalysis 2014. 07. 06-11. Ottawa, Kanada**
 6. E. Bolyog-Nagy, A. Udvardy, F. Joó, Á. Kathó: *Efficient and selective hydration of nitriles to amides in aqueous systems with Ru(II)-phosphotriazaadamantane catalysts* **Workshop “Metal, water and Sun 2015” 2015. 05. 21-22 Almeria, Spanyolország**
 7. E. Bolyog-Nagy, A. Udvardy, F. Joó, Á. Kathó: *Half-sandwich Ru(II)-complexes of phosphaurotropines as homogeneous and heterogenized catalysts* **XXII. Nemzetközi Vegyészkonferencia 2016. 11. 3-6. Temesvár, Románia**
 8. A. Udvardy, E. Bolyog-Nagy, Á. Barczáné-Bertók, F. Joó, Á. Kathó: *Redox isomerization of allylic alcohols catalyzed by water soluble half-sandwich Ru(II)-phosphaurotropin complexes* **8th Green Solvents conference, 2016. 10. 16-19. Kiel, Németország**