

Egyetemi doktori (PhD) értekezés tézisei

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

Czégéni Csilla Enikő

Témavezető: Dr. Joó Ferenc egyetemi tanár



Debreceni Egyetem

Kémiai Tudományok Doktori Iskola

Debrecen, 2011.

Az értekezés előzményei és célkitűzései

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

Az utóbbi időben egyre többen használnak ún. „zöld” oldószereket, melyek közül kiemelkedő jelentőségű a víz. A szerves közegben használt eredményes katalizátorok nagy részét előállították már vízoldható formában is, és alkalmazzák vizes, illetve vizes-szerves közegben is.

A katalizátorok vízben való oldhatósága nagymértékben függ a komplex hidrophil természetétől, amit a ligandum vízben való oldhatósága befolyásol. Legegyszerűbben a ligandumot valamilyen ionos, vagy erősen poláris csoport ($-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_3^+$) beépítésével lehet vízben oldhatóvá tenni.

Az *N*-heterociklusos karbének (NHC) hasonló kémiai tulajdonságúak, mint a már évtizedek óta ismert foszfán ligandumok. Ugyanakkor az *N*-heterociklusos karbének lényegesen stabilisabb komplexeket alkotnak a fémionokkal, mint a foszfán ligandumok.

Doktori munkám egyik célja az volt, hogy új vízoldható, katalitikusan aktív és stabilis arany(I)-NHC komplexeket állítsak elő, vizes és vizes-szerves kétfázisú reakciók kivitelezéséhez. Arra a kérdésre kerestem a választ, hogy előállíthatók-e vizes közegben stabilis karbén komplexek, annak ellenére, hogy a szabad karbén vizes közegben nem létezhet. Munkám további célkitűzése volt a vízoldható arany(I)-NHC komplexek homogén katalitikus tulajdonságainak vizsgálata, konkrétan, hogy az egyes komplexek

milyen katalitikus tulajdonságot mutatnak a különböző (terminális és internális) acetilének vízaddíciós reakciójában. További célom volt a hidratálási reakciók körülményeinek optimalizálása, valamint a hidratálás kivitelezése szerves oldószerek hozzáadása nélkül, csupán vizes fázisban.

Alkalmazott vizsgálati módszerek

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

Az NMR vizsgálatokat (^1H , ^{13}C) szobahőmérsékleten, Bruker Avance 360 MHz spektrométeren végeztem. A spektrumok kiértékeléséhez Bruker WinNMR programot használtam. A tömegspektrometriás mérések Bruker BioTOF II ESI-TOF spektrométeren a Debreceni Egyetem Alkalmazott Kémiai tanszékén történtek.

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

A szilárd egykristály röntgendiffrakciós szerkezeteket *Dr. Bényei Attila* határozta meg. Az adatokat 293(1) K-en, Enraf Nonius MACH3 négykörös egykristály diffraktométeren gyűjtötte, Mo K_α sugárzással, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, ω -2 θ módszerrel.

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

A hidratálási reakciókat Schlenk-edényben, inert atmoszféra alatt végeztem. A hidratálási reakciók analízisét elsősorban gázkromatográfiásan végeztem. Az alifás terminális alkinek (1-hexin, 1-oktín, propargil-alkohol) esetén ^1H NMR mérések segítségével határoztam meg a képződött termék mennyiségét.

Rövidítések magyarázata

ATR	csillapított teljes reflexió
ESI-TOF MS	elektronporlasztásos ionizáció–repülési idő analízis tömegspektrometria
FT-IR	Fourier transzformációs infravörös spektroszkópia
NHC	<i>N</i> -heterociklusos karbén
NMR	magmágneses rezonancia spektroszkópia
TOF	óránkénti katalitikus ciklusszám, (átalakult szubsztrátum) (katalizátor×idő) ⁻¹ ; mol(mol×h) ⁻¹ .

Az előállított karbén prekurzorok jelölése

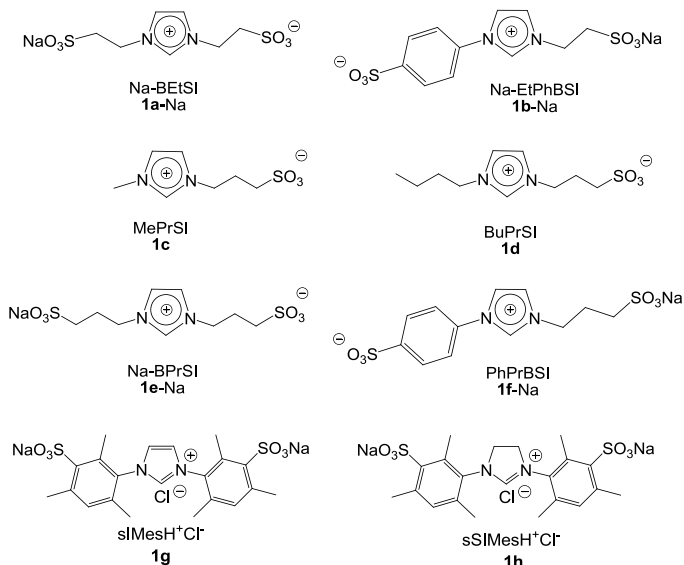
(a szerkezeti képlet az *1. ábrán* látható)

Na-BEtSI (1a-Na)	1-(nátrium-etil-2-szulfonát)-3-(etil-2-szulfonát) imidazólium betain
Na-EtPhBSI (1b-Na)	1-(nátrium-fenil-4-szulfonát)-3-(etil-2-szulfonát) imidazólium betain
MePrSI (1c)	1-(metil)-3-(propil-3-szulfonát) imidazólium betain
BuPrSI (1d)	1-(butil)-3-(propil-3-szulfonát) imidazólium betain
Na-BPrSI (1e-Na)	1-(nátrium-propil-3-szulfonát)-3-(propil-3-szulfonát) imidazólium betain
Na-PhPrBSI (1f-Na)	1-(nátrium-fenil-4-szulfonát)-3-(propil-3-szulfonát) imidazólium betain
sIMesH⁺Cl⁻ (1h)	1,3-bisz(2,4,6-trimetil-3-nátrium-szulfonát)ofenil) imidazólium klorid
sSIMesH⁺Cl⁻ (1g)	1,3-bisz(2,4,6-trimetil-3-nátrium-szulfonát)ofenil) imidazolinium klorid

Az értekezés új tudományos eredményei

1. Új szintézismódszerek kidolgozásával és az irodalmi receptek módosításával nyolc szulfoalkil- és szulfoaril- szubsztituált vízoldható imidazólium sót állítottam elő Au(I)-NHC komplex szintézise céljából.

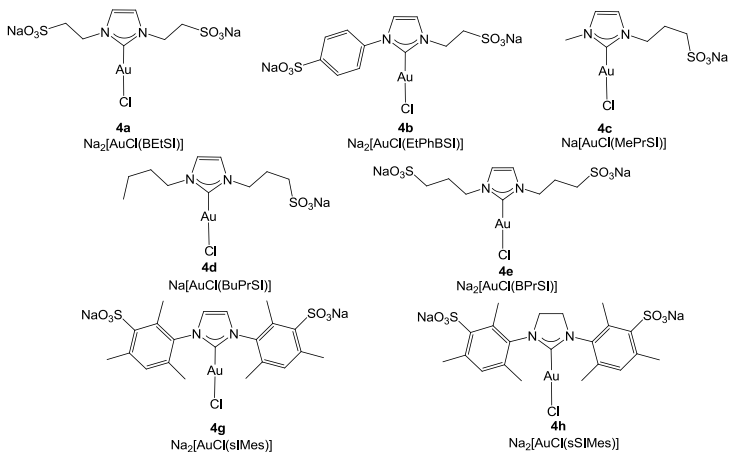
A ligandumokat három módszerrel állítottam elő: kondenzációs reakcióval, imidazol és származékai *N*-alkilezésével, illetve kidolgoztam egy egyszerű és gyors eljárást imidazólium- vagy imidazolinium sók óleum/kénsavval történő direkt szulfonálására. A ligandumok szerkezeti képletét az 1. ábrán tüntettem fel.



1. ábra: Az előállított imidazólium és imidazolinium sók.

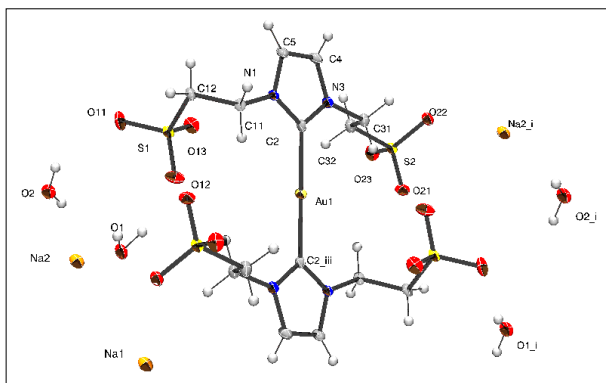
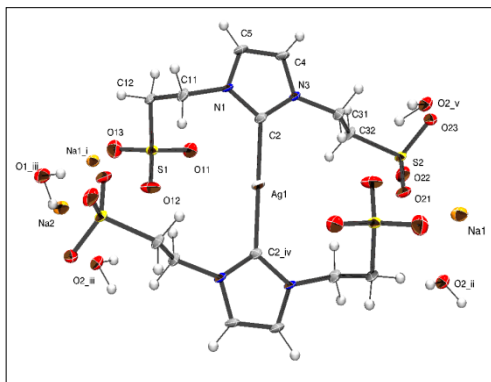
2. Szilárd formában előállítottam hét új, az irodalomban még nem ismert, vízoldható arany-N-heterociklusos mono-karbén komplexet (4a-h) [Ag(NHC)₂] bisz-karbén komplexből (3a-h) kiindulva, karbén átadási reakcióban.

Az előállított vegyületek szerkezetét különböző spektroszkópai vizsgálatokkal valószínűsítettem (¹H, ¹³C NMR, IR, illetve ESI-TOF tömegspektrometria, valamint röntgenkristallográfia). Az arany(I)-N-heterociklusos mono-karbén komplexek szerkezeti képletét az alábbi ábrán mutatom be.



2. ábra: Az Au(I)-N-heterociklusos mono-karbén komplexek szerkezeti képlete.

A bisz-karbén komplexek közül a 3a és 5a bisz-karbén komplexeknek sikerült a szerkezetét röntgendiffrakciós módszerrel meghatározni. A vizsgálathoz szükséges egykristályokat MeOH/H₂O elegyből nyertem. A szerkezeteket a 3. ábrán mutatom be.

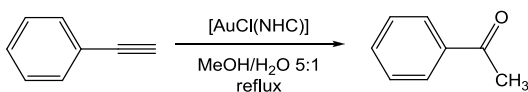


3. ábra: 3a (felső rész) és 5a (alsó rész) ORTEP diagramja.

Két szomszédos Ag atom közötti távolság 5,638 Å, az Ag-C(2) közötti kötéshossz 2,066(5) Å illetve két szomszédos arany atom közötti távolság 5,594 Å, az Au-C(2) kötéshossz pedig 2,025(10) Å. Az adatok nem utalnak Au-Au kölcsönhatásra.

3. Kimutattam, hogy az arany(I)-N-heterociklusos mono-karbén komplexek MeOH/H₂O elegyben katalizálják a fenilacetilén hidratálását acetofenonná.

Az előállított arany(I)-N-heterociklusos mono-karbén komplexek katalitikus tulajdonságát a fenilacetilén hidratálási reakciójában tanulmányoztam. Az eredményeket az 1. táblázatban tüntettem fel.



1. egyenlet: Fenilacetilén hidratálása.

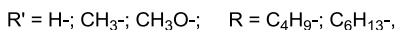
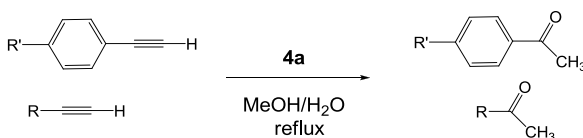
1. táblázat: Fenilacetilén hidratálása az [AuCl(NHC)] komplexekkel.

katalizátor	konv. (%)	TOF (h ⁻¹)
4a	88	14,7
4b	79	13,1
4c	93	15,5
4d	61	10,1
4e	94	15,6
4g	100	16,7
4h	100	16,7

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

4. Meghatároztam a különböző alkinek reaktivitását a **4a** komplexszel katalizált hidratálási reakciókban.

Az előállított arany(I)-NHC komplexek közül **4a** komplexet használtam különböző alifás és aromás terminális alkinek reaktivitásának vizsgálatához. A reakciók előrehaladását gázkromatográfiásan követtem, és meghatároztam az óránkénti katalitikus ciklusszámokat (TOF). A legnagyobb, 400 h^{-1} TOF értéket 4-etinil-anizol esetén tapasztaltam 0,1 mol% **4a** katalizátor jelenlétében fél óra után.



2. egyenlet: Alkinek hidratálása.

2. táblázat: Terminális alkinek hidratálása **4a** komplexszel.

	szubsztrátum	kat. (mol%)	konv. (%)	TOF (h^{-1})
1	fenilacetilén	0,5	10	40
		2	20	20
2	4-etinil-toluol	0,5	6	24
		2	19	19
3	4-etinil-anizol	0,1	20	400
		0,5	35	140
		2	55	55
4	1-hexin	0,5	51	204
		2	48	48
5	1-oktín	0,5	23	94
		2	52	52

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

5. Megállapítottam, hogy a kénsav ko-katalizátor hatására megnő a konverzió.

A kénsav segédkatalizátor megnöveli a hidratálási reakció sebességét, azonban amint a 3. táblázat első sorából kitűnik, önmagában katalitikusan nem aktív az adott reakciókörülmények között. 10 mol% kénsav megduplázza a konverziót a sav nélküli reakcióhoz képest, azonban a savkoncentráció további növelése nem fokozza tovább a konverziót.

3. táblázat: Fenilacetilén katalitikus hidratálása **4a** komplexszel, a ko-katalizátor hatása.

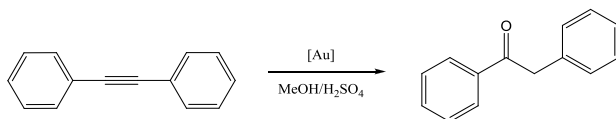
	kat. (mol %)	ko-kat. (mol%)	t (h)	konv. (%)	TOF (h ⁻¹)
1	0	H ₂ SO ₄ (10)	3,0	0	0
2	0,5	0	0,5	9	36
3	2,0	0	0,5	20	20
4	2,0	H ₂ SO ₄ (10)	0,5	40	40
5	2,0	H ₂ SO ₄ (20)	0,5	44	44
6	0,1	H ₂ SO ₄ (20)	3,0	31	102
7	0,1	H ₂ SO ₄ (10)	6,0	43	72
8	0,1	H ₂ SO ₄ (10)	48	94	20

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

A legnagyobb mértékű konverziókat 10 mol% kénsav jelenlétében értem el. Fontos kiemelni, hogy az előállított katalizátorok kénsav hozzáadása nélkül is kiváló katalitikus aktivitást mutatnak: 4-etinil-anizol esetén kénsav hozzáadása nélkül 760 h¹ TOF érték érhető el a **4g** katalizátorral.

6. Méréseim azt igazolták, hogy a **4g** és **4h** komplexek katalizálták a difenilacetilén hidratálását.

Azt tapasztaltam, hogy a **4g** és **4h** katalizátorok a szterikusan gátolt difenilacetilén esetében is aktívak. Az alkalmazott reakciókörülmények között a **4h** mutatkozott katalitikusan aktívabbnak, 5 mol% katalizátorral kénsav segédkatalizátor jelenlétében 6 óra alatt 38% 2-fenil-acetofenon képződik az alábbi reakcióegyenlet szerint. Az eredményeket a 4. táblázatban összegeztem.



3. egyenlet: Difenilacetilén hidratálása.

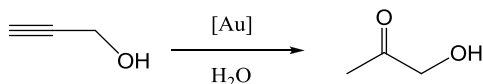
4. táblázat: Difenilacetilén hidratálása **4h** komplexszel.

	kat. (mol%)	V(MeOH) (mL)	V(0,2 M (H ₂ SO ₄) (mL)	H ₂ SO ₄ (mol%)	idő (h)	konv. (%)	TOF (h ⁻¹)
1	1	2,5	2,5	50	3	11	3,6
2	1	2,5	2,5	50	6	22	3,6
3	1	7	0,5	10	2	7	3,5
4	1	7	0,5	10	3	11	3,6
5	1	7	0,5	10	6	20	3,6
6	5	5	2,5	50	2	15	1,5
7	5	5	2,5	50	3	24	1,6
8	5	5	2,5	50	6	38	1,3

Reakciókörülmények: 1 mmol difenilacetilén, reflux.

7. Megállapítottam, hogy a **4g** és **4h** komplexek tiszta vizes közegben is katalizálják a vízben oldható propargil-alkohol hidratálását.

Vizes közegben szerves oldószer nélkül is megvizsgáltam a **4g** és **4h** katalitikus aktivitását egy vízoldható alkin, a propargil-alkohol hidratálásában (4. egyenlet). 20 mol% H₂SO₄ ko-katalizátor, 1 mol% **4h** katalizátor jelenlétében 1,5 óra alatt majdnem teljes átalakulást (95%) értem el.



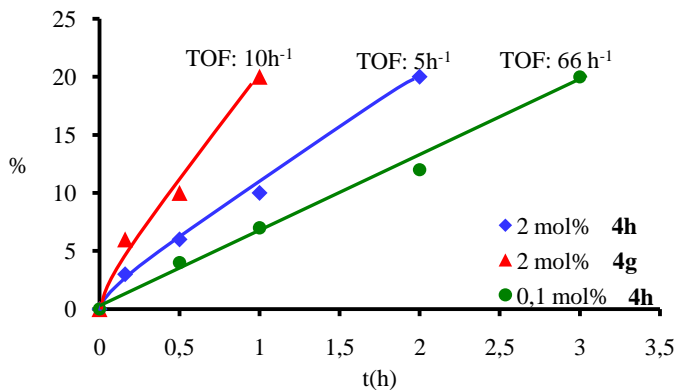
4. egyenlet: A propargil-alkohol hidratálása.

A **4g** és **4h** komplexek közül a propargil-alkohol hidratálásában a **4h** katalitikus aktivitása jóval nagyobb. 40°C hőmérsékleten 0,1 mol% **4h** katalizátor és 20 mol% kénsav ko-katalizátor jelenlétében az első 5 perc utáni konverzióból számolt kezdeti óránkénti katalitikus ciklusszámra TOF = 1440 h⁻¹ értéket kaptam.

Részletesen nem vizsgáltam a hidratálási reakciók mechanizmusát. Tisztán vizes oldatokban az egyetlen lehetséges reakcióút a víz közvetlen támadása az aranyhoz koordinálódott alkinre. Metanol/ víz elegyben azonban a hidratálás végbemehet a MeOH addíciójával és az így létrejövő vinil-éter hidrolízisével is.

8. Megállapítottam, hogy a **4g** és **4h** katalizátorok vizes/szerves kétfázisú rendszerben is aktívak és fázisválasztás után ismételten felhasználhatók.

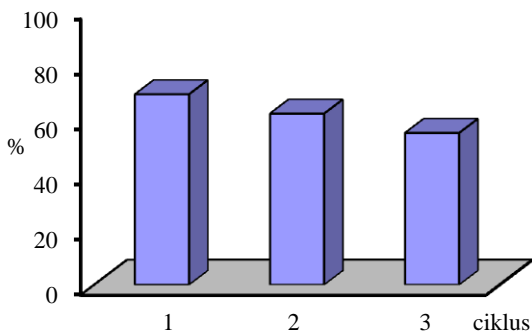
Kihasnálva az arany(I)-NHC komplexek vízdoldható tulajdonságát a **4g** és **4h** komplexeket katalizátorként alkalmaztam vizes-szerves kétfázisú, hidratálási reakciókban. Az egyfázisú reakciórendszerekhez viszonyítva kisebb konverziót értem el. Az alkalmazott reakciókörülmények között az elvégzett három kísérletben az egyfázisú reakciók esetén fél óra alatt tapasztalt 20% konverzió eléréséhez első esetben 1 óra, második esetben 2 óra, harmadik esetben 3 óra reakcióidő volt szükséges. A 4. ábrán feltüntettem a 20% konverzió elérésekor számolt TOF értékeket is.



4. ábra: Fenilacetilén hidratálása vizes-szerves kétfázisú rendszerben.

Reakciókörülmények: 2,5 mL MeOH, 2,5 mL H₂O, 2,5 mL toluol, reflux; (▲) 0,5 mmol fenilacetilén, 0,01 mmol **4g**; (◆) 0,5 mmol fenilacetilén, 0,01 mmol **4h**; (●) 5 mmol fenilacetilén, 0,005 mmol **4h**.

Mivel a kétfázisú reakciókban lehetőség van a katalizátor szubsztrátumtól való elválasztására és újabb katalitikus reakcióban történő felhasználására, megvizsgáltam a **4g** katalizátor újrahasznosíthatóságát 4-etinil-anizol hidratálási reakciójában. Az eredmények azt mutatták, hogy a katalizátor három egymást követő ciklusban újra felhasználható anélkül, hogy jelentős aktivitás csökkenés következne be. (5.ábra)

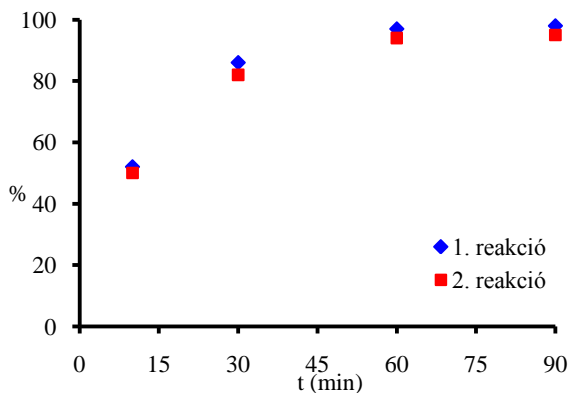


5. ábra: A **4g** katalizátor újrahasznosítása 4-etinil-anizol hidratálási reakciójában.

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

9. Megállapítottam, hogy a katalizátorok szilárd formában levegőn tárolva hosszú ideig stabilak és katalitikusan aktívak maradnak.

A katalizátorok hosszabb ideig levegőn történő tárolás során sem veszítik el katalitikus aktivitásukat. A **4g** 8 hónap levegőn történő tárolás után is a mérési hibahatáron belül azonos katalitikus aktivitást mutat, mint preparálás után közvetlenül.



6. ábra: Fenilacetilén hidratálása **4g** katalizátorral.

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

Publikációk

A témához kapcsolódó közlemények:

1. Ambroz Almássy, Csilla E. Nagy, Attila C. Bényei, Ferenc Joó: Novel Sulfonated N-Heterocyclic Carbene Gold(I)Complexes: Homogeneous Gold Catalysis for the Hydration of Terminal Alkynes in Aqueous Media, *Organometallics*, **2010**, 29, 2484–2490.
2. Csilla E. Czégéni, Gábor Papp, Ágnes Kathó, Ferenc Joó: Water-soluble Gold(I)-NHC Complexes of Sulfonated IMes and SIMes and their Catalytic Activity in Hydration of Alkynes, *J. Molecular Catalysis A: Chemical.*, **2011**, 340, 1-8.

Konferencia előadások:

1. Csilla E. Nagy, Ferenc Joó: Synthesis and catalytic properties of water soluble N-heterocyclic carbene complexes, *5th Flash Conference of ERA-Chemistry, Big Task of water: Building and Destroying Molecules in Water*, Frauenchiemsee, Németország, 2009.
2. Henrietta Horváth, Marianna Fekete, Csilla E. Nagy, Henrietta H. Horváth, Ágnes Kathó, Gábor Papp, Ferenc Joó: New ligands and complexes for biphasic catalysis – in and out of water, *2do Simposio Latinoamericano de Química de Coordinación y Organometálica. Maracaibo*, Venezuela, 2009.
3. Csilla E. Czégéni, Ferenc Joó: Alkinek katalitikus hidratálása arany(I)-N-heterociklusos karbén komplexekkel, *Anyagtudományal és kémiával foglalkozó doktoranduszok fóruma*, Debrecen, 2010.

PhD Theses

**Catalytic hydration of alkynes with water soluble
Au(I)-N-heterocyclic carbene complexes**

Csilla Enikő Czégéni

Supervisor: Prof. Ferenc Joó



University of Debrecen
PhD Program in Chemistry
Debrecen, 2011.

Introduction and objectives

The hydration of alkynes leading to formation of carbonyl compounds is an important synthetic procedure because these compounds are economically important starting materials and additives for industry.

Recently, the use of “green” solvents, of which the most important is water, attracts more and more interest. Most of the effective catalysts used in organic media were prepared in water-soluble form, too, and they are used also in water and in aqueous-organic biphasic systems.

The water-solubility of the catalysts depends on the hydrophilic properties of the complexes which are influenced by the water-solubility of the ligands. The easiest way to achieve water-solubility of ligands is by introducing ionic or polar groups ($-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_3^+$).

The N-heterocyclic carbenes (NHC) show similar coordination properties to those of the well known phosphine ligands, and at the same time the NHC carbenes form more stable complexes with metal ions.

The most important aim of my PhD research was to prepare new, water-soluble, catalytically active and stable gold(I)-NHC complexes capable of catalyzing the hydration of alkynes in aqueous solutions and in aqueous-organic biphasic reactions. My research was focused on whether it is possible to prepare these water-soluble complexes in aqueous media even though free N-heterocyclic carbenes cannot exist in water. A further aim was to investigate the

homogenous catalytic properties of the new water-soluble gold(I)-NHC complexes, to study their catalytic properties in hydration of terminal and internal alkynes. Furthermore, my goal was to optimize the reaction conditions and to study the hydration without organic co-solvents only in aqueous media.

Applied experimental techniques

I studied the structure of ligands and complexes by NMR and IR spectroscopic techniques, by ESI-TOF mass spectrometry, by single X-ray crystallography.

^1H and ^{13}C NMR spectra were recorded on Bruker Avance 360 MHz spectrometer. The evaluation of the spectra was performed by Bruker WinNMR software.

ESI mass data were collected on Bruker BioTOF II ESI-TOF spectrometer (University of Debrecen, Department of Applied Chemistry)

IR spectra were recorded on Perkin Elmer Instruments Spectrum One FT-IR spectrometer equipped with Universal ATR Sampling Accessory.

The single-crystal structures were determined by Dr. *Attila Bényei* (University of Debrecen). Data were collected at 293(1)K using monochromated Mo K_α radiation ($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$), ω - 2θ method on Enraf Nonius MACH3 diffractometer.

The hydration reactions were studied in Schlenk tubes in aqueous or in aqueous-organic biphasic systems under inert atmosphere. Reaction mixtures were analyzed by gas chromatography (HP5890 Series II; Chrompack WCOT Fused Silica 30m*32mm CP WAX52CB; FID; carrier gas: argon) and ^1H NMR spectroscopy.

Explanation of the abbreviations in the theses

ATR	Attenuated Total Reflection
ESI-TOF MS	Electrospray Ionization – Time of Flight Analyzer Mass Spectrometry
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
NHC	N-heterocyclic carbene
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
TOF	Turnover Frequency, (reacted substrate)(catalyst×time) ⁻¹ ; mol(mol×h) ⁻¹ .

Assignment of carbene precursors

(The structures of the ligands are shown on *Figure 1*.)

Na-BEtSI (1a-Na)	1-(sodium-ethyl-2-sulfonato)-3-(ethyl-2-sulfonato) imidazolium betaine
Na-EtPhBSI (1b-Na)	1-(sodium-phenyl-4-sulfonato)-3-ethyl-2-sulfonato) imidazolium betaine
MePrSI (1c)	1-(methyl)-3-(propyl-3-sulfonato) imidazolium betaine
BuPrSI (1d)	1-(butyl)-3-(propyl-3-sulfonato) imidazolium betaine
Na-BPrSI (1e-Na)	1-(sodium-propyl-3-sulfonato)-3-(propyl-3-sulfonato) imidazolium betaine
Na-PhPrBSI (1f-Na)	1-(sodium-phenyl-4-sulfonato)-3-(propyl-3-sulfonato) imidazolium betaine
sIMesH⁺Cl⁻ (1h)	1,3-bis(2,4,6-trimethyl-3-sodium-sulfonatophenyl) imidazolium chloride
sSIMesH⁺Cl⁻ (1g)	1,3-bis(2,4,6-trimethyl-3-sodium-sulfonatophenyl) imidazolium chloride

New scientific results

1. Eight sulfoalkyl- and sulfoaryl imidazolium salts were synthesized with the development of new methods and with the modification of literature procedures, and they were used to prepare Au(I)-NHC complexes.

I prepared symmetric and asymmetric 1,3-disubstituted water-soluble imidazolium salts. These ligands were prepared via three methods: 1) by condensation reaction, 2) by *N*-alkylation of *N*-methylimidazole and *N*-butylimidazole and 3) in a novel synthetic route with direct sulfonation of imidazolium and imidazolium salts. The structures of the ligands are shown on *Figure 1*.

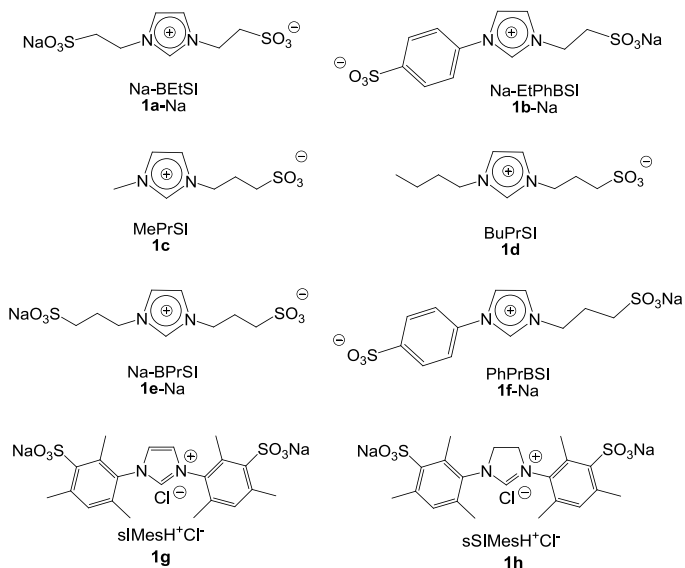


Figure 1.: Structures of the prepared ligands.

2. Seven new water-soluble $[AuCl(NHC)]$ mono-carbene complexes (**4a-h**) were synthesized in solid state from $[Ag(NHC)_2]$ bis-carbene complexes (**3a-h**) by transmetalation reaction with $[AuCl(tht)]$.

The structures of the prepared compounds were characterized by different spectroscopic methods (1H , ^{13}C NMR, IR, respectively ESI-TOF MS and single crystal X-ray diffraction). The structural formulae of the gold(I)-NHC mono-carbene complexes are shown on the next figure.

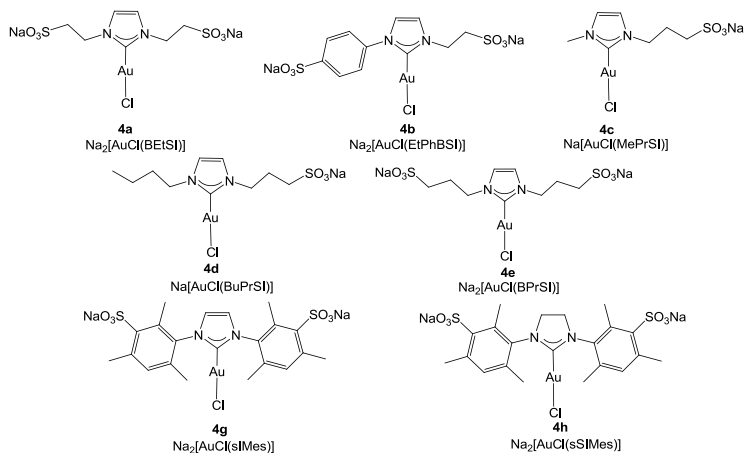


Figure 2.: The structure of the Au(I)-N-heterocyclic mono-carbene complexes.

The solid-state structures of **3a** and **5a** bis-carbene complexes were determined by single crystal X-ray diffraction. The single crystals were obtained from MeOH/H₂O mixture. The molecular structures are shown on *Figure 3*.

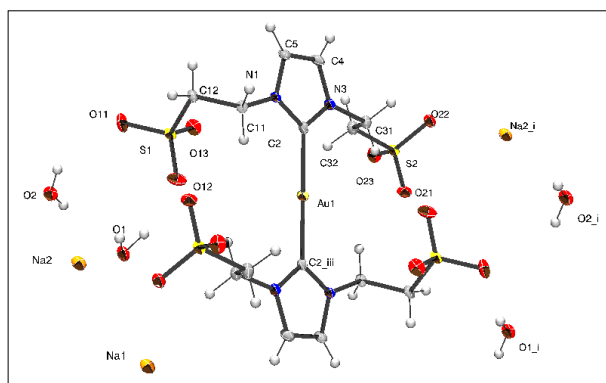
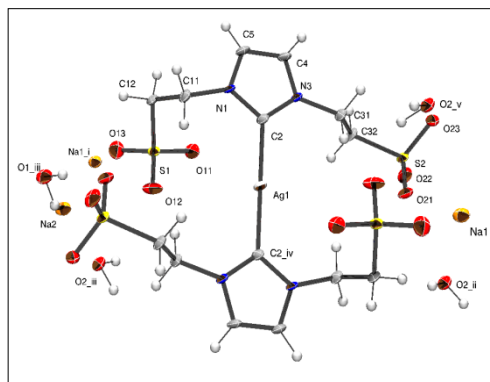
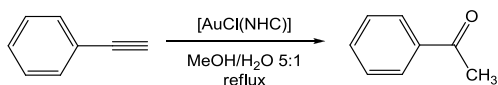


Figure 3.: **3a** (top) and **5a** (bottom) ORTEP diagram.

The distance between two adjacent silver atoms is 5.638 Å, and the Ag-C(2) bond length is 2.066(5) Å, the Au-C(2) distance is 2.025(10) Å. The data don't indicate Au-Au interactions.

3. It was established that the gold(I)-N-heterocyclic mono-carbene complexes catalyze the hydration of phenylacetylene in MeOH/H₂O mixtures.

I studied the catalytic properties of the new gold(I)-NHC complexes in the hydration of phenylacetylene. The results are given in Table 1.



Scheme 1.: Hydration of phenylacetylene.

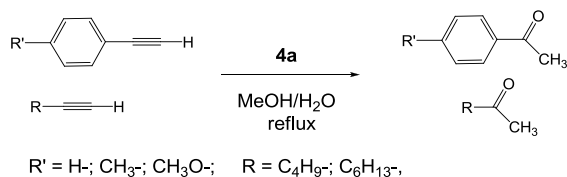
Table 1.: Hydration of phenylacetylene with [AuCl(NHC)] complexes.

catalyst	conv. (%)	TOF (h ⁻¹)
4a	88	14.7
4b	79	13.1
4c	93	15.5
4d	61	10.1
4e	94	15.6
4g	100	16.7
4h	100	16.7

Reaction conditions: 1 mmol phenylacetylene, 0.02 mol [Au], 2,5 mL MeOH, 2,5 mL H₂O, reflux, 3h.

4. The reactivities of different alkynes were determined in hydration reactions with complex **4a** as catalyst.

I used the complex **4a** to analyze the reactivity of the aliphatic and aromatic alkynes. The hydration reaction was followed by gas chromatography and the turnover frequencies of the catalyst (TOF) were calculated. The highest TOF 400 h⁻¹ was achieved after half an hour with 0.1 mol% **4a** in case of 4-ethynylanisole.



Scheme 2.: Hydration of alkynes.

Table 2.: Hydration of terminal alkynes with complex **4a**.

	substrate	cat. (mol%)	conv. (%)	TOF (h ⁻¹)
1	phenylacetylene	0.5	10	40
		2	20	20
2	4-ethynyltoluene	0.5	6	24
		2	19	19
3	4-ethynylanisole	0.1	20	400
		0.5	35	140
		2	55	55
4	hex-1-yne	0.5	51	204
		2	48	48
5	oct-1-yne	0.5	23	94
		2	52	52

Reaction conditions: 1 mmol alkyne, 5 mL MeOH, 1 mL H₂O, 30 min, reflux.

5. It was established that sulfuric acid co-catalyst increased the reaction rate.

The presence of sulfuric acid co-catalyst increased the rate of the reaction in all cases but H₂SO₄ itself is catalytically inactive. However increasing its concentration above 10 mol% had no significant effect on the conversion.

Table 3: Hydration of phenylacetylene with complex **4a**, the effect of H₂SO₄ co-catalyst.

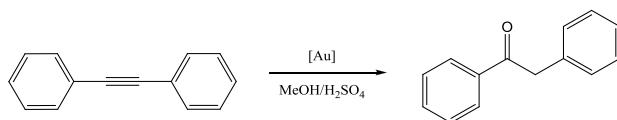
	cat. (mol %)	co-cat. (mol%)	t (h)	conv. (%)	TOF (h ⁻¹)
1	0	H ₂ SO ₄ (10)	3.0	0	0
2	0.5	0	0.5	9	36
3	2.0	0	0.5	20	20
4	2.0	H ₂ SO ₄ (10)	0.5	40	40
5	2.0	H ₂ SO ₄ (20)	0.5	44	44
6	0.1	H ₂ SO ₄ (20)	3.0	31	102
7	0.1	H ₂ SO ₄ (10)	6.0	43	72
8	0.1	H ₂ SO ₄ (10)	48	94	20

Reaction conditions: 1 mmol phenylacetylene, 5 mL MeOH, 1 mL H₂O or 1 mL 0.2 M H₂SO₄, reflux.

It was found that the best conversions we could achieve with 10 mol% sulfuric acid. An important feature of the reaction is that these catalysts performed well in absence of acids. This is shown by the TOF 760 h⁻¹ determined for the first 30 min of the hydration of 4-ethynylanisole catalyzed by **4g**.

6. It was demonstrated that **4g** and **4h** complexes catalyzed also the hydration of an internal alkyne, diphenylacetylene.

The **4g** and **4h** complexes proved to be effective catalysts in the case of sterically more hindered diphenylacetylene. The reaction proceeds slower than in case of terminal alkynes. Even at high catalyst loadings with acid co-catalyst maximum conversion to 2-phenylacetophenone was 38% with 5 mol% **4h** MeOH/H₂O 2/1 in 6h at reflux (74°C) temperature. The results obtained are summarized in Table 4.



Scheme 3.: Hydration of diphenylacetylene.

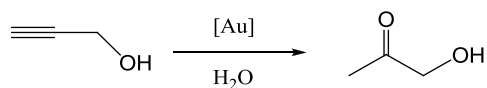
Table 4.: Hydration of diphenylacetylene with catalyst **4h**.

	cat. (mol%)	V(MeOH) (mL)	V(0,2 M H ₂ SO ₄) (mL)	H ₂ SO ₄ (mol%)	time (h)	conv. (%)	TOF (h ⁻¹)
1	1	2.5	2.5	50	3	11	3.6
2	1	2.5	2.5	50	6	22	3.6
3	1	7	0.5	10	2	7	3.5
4	1	7	0.5	10	3	11	3.6
5	1	7	0.5	10	6	20	3.6
6	5	5	2.5	50	2	15	1.5
7	5	5	2.5	50	3	24	1.6
8	5	5	2.5	50	6	38	1.3

Reaction conditions: 1 mmol diphenylacetylene, reflux.

7. It was demonstrated that **4g** and **4h** complexes catalyzed the hydration of water-soluble propargyl alcohol in purely aqueous solutions.

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



Scheme 4. Hydration of propargyl alcohol in aqueous solution.

The hydration of propargyl alcohol was examined both with **4g** and **4h**. The catalytic activity of **4h** was much higher than that of **4g**. Initial turnover frequencies of the catalyst (**4h**), calculated from the conversion in the first 5 minutes at 40°C were high TOF = 1440 h⁻¹.

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

8. It was established that **4g** and **4h** catalysts showed high catalytic activity in aqueous-organic biphasic systems and after phase separation the catalyst could be recovered.

It is economically important to recover the catalysts efficiently after a reaction and use them in another catalytic reaction. The presence of two-liquid phases led to a decrease of the reaction rate. With 0.1 mol% **4h** and 1000 [substrate]/[catalyst] ratio in MeOH/H₂O/toluene mixture after 3 hours the conversion was 20%. (Figure 4.)

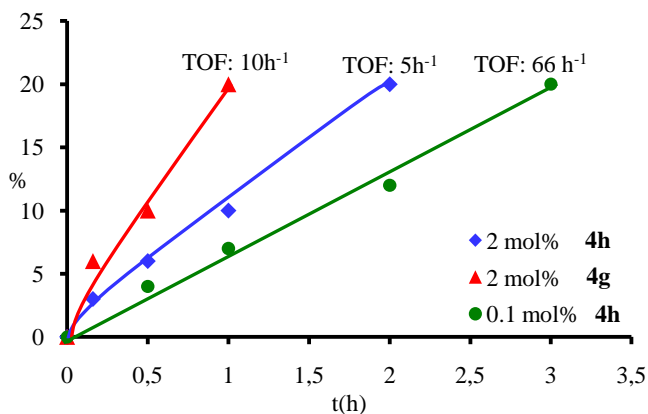


Figure 4.: Hydration of phenylacetylene in aqueous-organic biphasic system.

Reaction conditions: 2.5 mL MeOH, 2.5 mL H₂O, 2.5 mL toluene, reflux; (▲) 0.5 mmol phenylacetylene, 0.01 mmol **4g** (◆) 0.5 mmol phenylacetylene, 0.01 mmol **4h**, (●) 5 mmol phenylacetylene, 0.005 mmol **4h**.

I studied the possibility of recycling and recovering of catalyst **4g** in hydration of 4-ethynylanisole. The results show that **4g** could be reused for at least three times without significant loss of catalytic activity of the catalyst. (*Figure 5.*)

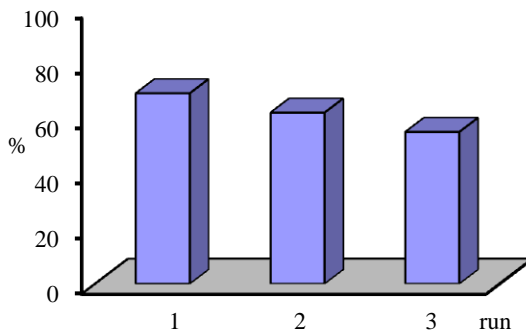


Figure 5.: Recycling of **4g** in the hydration of 4-ethynylanisole.

Reaction conditions: 0.25 mmol 4-ethynylanisole, 0.02 mmol (8 mol%) **4g**, 1.5 mL MeOH, 1.5 mL H₂SO₄(15 mol %), 1.5 mL toluene, 2 h, reflux.

9. It was found that the catalytic properties of the new complexes remain the same for a long time when stored on air in solid phase.

Hydration of phenylacetylene was repeated with the same batch of catalyst **4g** stored for eight month on air; the two reactions showed the same time course and led to the same high conversions. (Figure 6.)

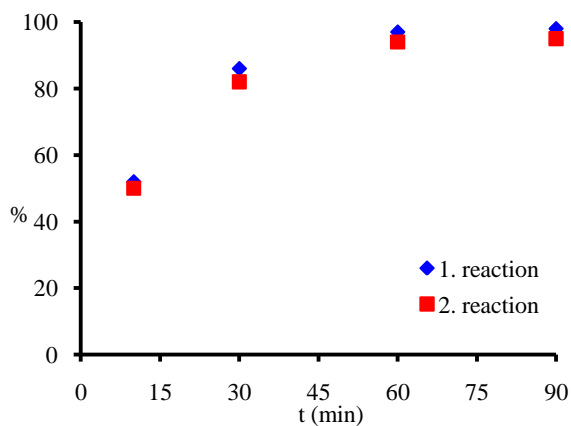


Figure 6.: Hydration of phenylacetylene with catalyst **4g** .

Reaction conditions: 0.5 mmol phenylacetylene, 0.01 mmol **4g**, 1.5 mL MeOH, 1.5 mL H₂O, reflux. (♦) 1. reaction, (■) 2. reaction: repeated reaction with the same batch of catalysts stored on air for 8 month.

List of publications:

1. Ambroz Almássy, Csilla E. Nagy, Attila C. Bényei, Ferenc Joó: Novel Sulfonated N-Heterocyclic Carbene Gold(I)Complexes: Homogeneous Gold Catalysis for the Hydration of Terminal Alkynes in Aqueous Media, *Organometallics*, **2010**, 29, 2484–2490.
2. Csilla E. Czégéni, Gábor Papp, Ágnes Kathó, Ferenc Joó: Water-soluble Gold(I)-NHC Complexes of Sulfonated IMes and SIMes and their Catalytic Activity in Hydration of Alkynes, *J. Molecular Catalysis A: Chemical*, **2011**, 340, 1-8.

Oral presentations at conferences

1. Csilla E. Nagy, Ferenc Joó: Synthesis and catalytic properties of water soluble N-heterocyclic carbene complexes, *5th Flash Conference of ERA-Chemistry, Big Task of water: Building and Destroying Molecules in Water*, Frauenchiemsee, Germany, 2009.
2. Henrietta Horváth, Marianna Fekete, Csilla E. Nagy, Henrietta H. Horváth, Ágnes Kathó, Gábor Papp, Ferenc Joó: New ligands and complexes for biphasic catalysis – in and out of water, *2do Simposio Latinoamericano de Química de Coordinación y Organometálica. Maracaibo*, Venezuela, 2009.
3. Csilla E. Czégéni, Ferenc Joó: Alkinek katalitikus hidratálása arany(I)-N-heterociklusos karbén komplexekkel, *Anyagtudományal és kémiával foglalkozó doktoranduszok fóruma*, Debrecen, 2010.