



**Átmenetifémek N-heterociklusos karbén komplexeinek
katalitikus tulajdonságai**

Doktori (PhD) értekezés

Fekete Marianna

Debreceni Egyetem
Természettudományi Doktori Tanács
Kémia Doktori Iskola
Debrecen, 2008

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés és célkitűzés	1
2. Irodalmi előzmények.....	5
2.1. N–heterociklusos karbén komplexek	5
2.1.2. Ru(II)-NHC karbén komplexek	8
2.1.3. [Rh(NHC)(cod)X] összetételű komplexek	9
2.1.4. Vízoldható foszfin ligandumok	10
2.2. Allil-alkoholok redox izomerizációja.....	12
2.2.1. A reakció feltételezett mechanizmusa.....	13
2.2.2. Allil-alkoholok redox izomerizációja ruténium- és ródium- komplexekkel	17
2.3. Hidrogén transzfer reakciók	19
2.3.1. Hidrogén donorok	19
2.3.2. A transzfer hidrogénezés feltételezett mechanizmusa	20
2.3.3. Ródium- és ruténium-komplexekkel katalizált transzfer hidrogénezés.....	23
3. Kísérleti anyagok és módszerek	27
3.1. Felhasznált anyagok, vegyszerek	27
3.2. Előállított vegyületek	28
3.2.1. Ru(II)-komplexek előállítása.....	28
3.2.1.1. [$\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})\}_2$] előállítása	29
3.2.1.2. $[\text{Ag}(\text{bmim})_2][\text{AgCl}]$ előállítása	29
3.2.1.3. $[\text{RuCl}_2(\text{bmim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})]$ előállítása	29
3.2.1.4. $[\text{RuCl}(\text{bmim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})(\text{mtpms})]$ előállítása	30
3.2.1.5. $[\text{RuCl}(\text{bmim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})(\text{mpta})](\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{PF}_6)$ előállítása.....	31
3.2.1.5.1. $[\text{mpta}](\text{CF}_3\text{SO}_3)$ előállítása.....	33
3.2.2. Rh(I)-komplexek előállítása.....	33
3.2.2.1. [$\{\text{RhCl}(\text{cod})\}_2$] előállítása	33
3.2.2.2. [$\{\text{Rh}(\text{OH})(\text{cod})\}_2$] előállítása	34
3.2.2.3. $[\text{RhCl}(\text{bmim})(\text{cod})]$ előállítása	34
3.2.2.4. $[\text{Rh}(\text{bmim})(\text{cod})(\text{mtppts})]\text{Cl}$ előállítása.....	35
3.2.2.5. $[\text{Rh}(\text{bmim})(\text{cod})(\text{pta})](\text{BF}_4)$ előállítása	36
3.3. Kísérleti módszerek, technikák	38
3.3.1. Karbén komplexek szerkezetazonosítása	38
3.3.2. Allil-alkohol származékok izomerizációja.....	39
3.3.3. Hidrogén transzfer reakciók	41
4. Eredmények és értékelésük	43

4.1. Ru(II)-N-heterociklusos karbén komplexek.....	43
4.1.1. [RuCl(bmim)(η^6 - <i>p</i> -cimol)(mtppps)] (3) szintézise és azonosítása	44
4.1.2. [RuCl(bmim)(η^6 - <i>p</i> -cimol)(mpta)](CF ₃ SO ₃)(PF ₆) (4) szintézise és azonosítása	48
4.2. Rh(I)-N-heterociklusos karbén komplexek.....	51
4.2.1. [RhCl(bmim)(cod)] (7) előállítása	52
4.2.2. [Rh(bmim)(cod)(mtppts)]Cl (8) előállítása és azonosítása	52
4.2.3. [Rh(bmim)(cod)(pta)](BF ₄) (9) előállítása.....	54
4.3. N-heterociklusos karbén komplexek alkalmazása az allil-alkohol származékok redox izomerizációjának katalízisében.....	58
4.3.1. Ru(II)–NHC karbén komplexek alkalmazása redox izomerizációs reakciókban	58
4.3.2. Rh(I)–NHC karbén komplexek alkalmazása redox izomeri- zációs reakciókban	67
4.4. N-heterociklusos karbén komplexek alkalmazása hidrogén-átviteli reakciók katalízisében	72
4.4.1. Ru(II)-NHC karbén komplexek alkalmazása hidrogén transzfer reakciókban	73
4.4.2. Rh(I)-NHC karbén komplexek alkalmazása hidrogénátviteli reakciókban	79
5. Összefoglaló	83
6. Summary	89
Irodalomjegyzék.....	95

A dolgozatban szereplő rövidítések magyarázata

NHC	N-heterociklusos
<i>p</i>-cimol	<i>p</i> -izopropil-toluol
[Hbmim]⁺	1-butyl-3-metilimidazolium kation
bmim	1-butyl-3-metilimidazol-2-ilidén
cod	η^4 -ciklo-1,5-oktadién
mpta	1-metil-3,5-diaza-1-azonia-7-foszfatriciklo[3.3.1.1 ^{3,7}]dekán
triflát	trifluormetil-szulfonát
NEt₃	triethyl-amin
pta	1,3,5-triaza-7-foszfatriciklo[3.3.1.1 ^{3,7}]dekán
mtppms	3-difenilfoszfinobenzolszulfonsav nátrium-sója
mtppts	3,3',3''-foszfinotriilbenzolszulfonsav nátrium-sója
PPh₃	trifenil-foszfin
dmsO	dimetil-szulfoxid
phen	1,10- fenantrolin
TOF	óránkénti katalitikus ciklusszám, turnover frequency (átalakult szubsztrátum)/(katalizátor × idő) ⁻¹ , mol/(mol·h)
tos	<i>p</i> -toluol-szulfonát
dppp	1,3-bisz-(difenil-foszfin)-propán
bipy	2,2'-bipiridil
THF	trifenilhidrofurán
ESI-TOF	elektronporlasztásos ionizáció — repülési idő analízis
MS	tömegspektrometria

1. Bevezetés és célkitűzés

A homogén katalízis előnyei közé elsősorban a katalizátorok jelentős aktivitása és szelektivitása tartozik. Az ipar számára is alkalmazhatóvá tételük legfőbb akadálya az, hogy a legtöbb esetben a katalizátor nehezen választható el a termékektől illetve a szubsztrátumtól.

Már régóta számos próbálkozás történik arra, hogy a fémkomplex katalizátor a reakció végén lehetőleg teljes mértékben visszanyerhető és újabb folyamatokban ismételten felhasználható legyen. Több esetben is próbálkoztak a katalizátor szilárd hordozón történő megkötésével, azonban ez a katalitikus aktivitás vagy a szelektivitás csökkenésével, leoldódással vagy más problémával járt. Nagyobb sikert értek el azokban az esetekben, amikor két, egymással nem elegyedő oldószert alkalmaztak. Az egyik oldószert a katalizátort, a másik pedig a szubsztrátumot illetve a reakció termékeket tartalmazta.

A legtöbb átalakítandó szubsztrátum szerves vegyület, melyek többsége csak szerves oldószerekben oldódik, így ez képezheti a szerves fázist, a másik fázis pedig a katalizátor vizes oldata lehet. Azonban sok fémorganikus katalizátor vízérzékeny a bennük található erősen polarizált fém-szén, fém-hidrogén, stb. kötés miatt. A katalizátorok vízben való oldódása nagymértékben függ a komplex hidrofilitásától, melyet leginkább a ligandum oldhatósága befolyásol. Néhány semleges ligandum vízzel oldható, mivel képes a körülötte levő víz molekulákkal erős hidrogén-kötéseket kialakítani. Az ilyen ligandumok általában tartalmaznak néhány nitrogén- és oxigénatomot, mint pl. az 1,3,5-triaza-7-foszfatriciklo[3.3.1.1^{3,7}]dekán, ismertebb nevén 1,3,5-triaza-7-

foszfaadamantán (pta), szulfonált vagy alkil-szulfátot tartalmazó tercier-foszfin ligandumok (pl. monoszulfonált-trifenil-foszfin (*mtppps*)), stb.

A Debreceni Egyetem Fizikai Kémia Tanszékén a *mtppps* és pta felhasználásával már számos ruténium(II)- és ródium(I)-komplexet állítottak elő és elsősorban vízzoldható szubsztátumok hidrogénezésében vizsgálták őket. Azt tapasztalták, hogy kiválóan alkalmazhatók telítetlen karbonsavak hidrogénezésére enyhe körülmények között.

Az N-heterociklusos (NHC) karbének hasonló kémiai tulajdonsággal rendelkeznek, mint a már évtizedek óta ismert foszfin ligandumok. Ugyanakkor az NHC karbének lényegesen stabilisabb komplexeket alkotnak a fémionokkal, mint a foszfin ligandumok. E tulajdonságuknak köszönhetik ligandumként való széleskörű használatukat. Általában mindegyik ruténium- és ródium(I)-NHC karbén komplex jól tűri a szerves oldószerek többségét, szennyeződéseket, levegőt és a nedvességet, emiatt széleskörűen alkalmazzák őket szerves és polimer szintéziseknél is.

Az allil-alkoholok átalakítása karbonil-vegyületekké hasznos szintetikus folyamat. A karbonil származékok kiindulási vegyületekként illetve adalékanyagként alkalmazhatók az ipari termékek széles körében. Az allil-alkoholok katalitikus izomerizációja kiváló módszer a megfelelő ketonok és aldehidek előállítására. Az ilyen belső redox reakció 100 %-os atomhasznosítást mutat, elsősorban ennek köszönhető széleskörű tanulmányozása. Valamely allil-alkohol redox izomerizációja egy belső oxidációnak is megfelel, amelyet a reverzibilis folyamatban redukció követ. Azonban az érzékeny szubsztátumok nem biztos, hogy „túlélnek” az oxidáció és a redukció körülményeit, ezért a katalitikus redox izomerizáció különösen hasznos olyan szintéziseknél, melyek enyhe reakciókörülményeket igényelnek.

A hidrogén transzfer reakciók, mely során 1 mol hidrogén lép át valamely alkoholról egy ketonra, már 1925 óta ismertek. A fémkatalizált hidrogén transzfer reakciókat leginkább a ketonok és az iminek redukciójára alkalmazzák, de ez a reakció alkalmas az alkoholok és az aminok oxidálására is hidrogén akceptor jelenlétében. A telítetlen szubsztátumok hidrogénezése hidrogén átvitelével a megfelelő hidrogén donorról (DH_2) értékes alternatívája a dihidrogén alkalmazásának. Azonban a hidrogén transzfer redukció nem csak egyszerűen a hidrogéngázzal történő hidrogénezés reprodukálása; számos esetben a két reakcióban különböző szelektivitás tapasztalható.

A legtöbbet használt hidrogén donor a propan-2-ol, a hangyasav (vagy az azeotróp elegye trietil-aminnal) és a formiátok vizes oldata. Ezek a reagensok folyékony halmazállapotban vannak és könnyen kezelhetőek; a reakciókörülmények általában enyhék. Számos kutatás eredménye azt mutatja, hogy a transzfer hidrogénezési reakciókban a Ru(II) és a Rh(I) is kimagaslóan jó tulajdonsággal rendelkezik a katalitikus aktivitás és a szelektivitás szempontjából.

Doktori munkám során az allil-alkohol származékok izomerizálására illetve a hidrogén transzfer reakció katalizálására alkalmas új, vízzel oldható Ru(II)- és Rh(I)-N-heterociklusos karbén komplex előállítását volt az elsődleges cél, továbbá az előállított vegyületek katalitikus tulajdonságainak vizsgálata különböző reakciókörülmények között.

2. Irodalmi előzmények

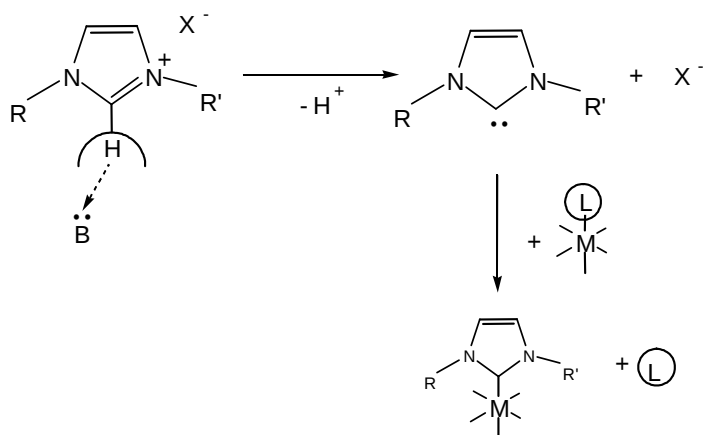
2.1. *N–heterociklusos karbén komplexek*

A karbének két vegyértékű szénatomot tartalmazó semleges töltésű szerves vegyületek. A karbén szénatomon összesen hat elektron helyezkedik el a vegyértékhéjon. Ezek a vegyületek már régóta ismertek, elsősorban mint köztitermékek váltak jelentőssé [1] és először Curtius [2] és Staudinger [3] munkáiban olvashatunk róluk. Jelentős lépést a karbén-kémia fejlődésében az első diaril-karbén [4] és a „szinglet” karbének előállítása jelentett [5, 6]. A karbén-kémia területe igazán akkor bővült ki, amikor felfedezték a karbének nagyszerű komplexképző tulajdonságait.

Az N-heterociklusos karbénekénél (NHC karbének) a karbén szénatom megközelítőleg sp^2 hibridizációs állapotban van. A karbén szénatomhoz kapcsolódó két szubsztrátum és a szabad elektronpár három sp^2 hibrid orbitálon helyezkedik el és a szénatomon egy üres p pálya van. A szabad elektronpár kémiaiailag hasonlóan viselkedik, mint a foszfor nemkötő elektronpárjai. Ezen karbének nemkötő elektronpárja könnyen koordinálódik a fémionokhoz és fém-NHC karbén komplexeket képez. Ellentétben a foszfinokkal az NHC karbének nemkötő elektronpárja sokkal bázisosabb, mint a foszfinoké és a karbén szénatomon levő üres p pálya π -akceptorként viselkedik [7]. Így az NHC karbén komplexek jellemző tulajdonsága, hogy igen erős kötéseket képeznek a fém központi ionnal, stabilis komplexet alkotva [8]. E tulajdonságuknak köszönhetik ligandumként való széleskörű használatukat.

2.1.1. NHC karbén komplexek előállítása és alkalmazása

Wanzlick és Öfele 1968-ban fedezték fel, hogy az imidazólium- és a pirazólium-sók heterociklusos karbén származékai rendkívül stabilis átmenetifém komplexeket hoznak létre [9, 10]. Arduengo és munkatársai később izolálták is az imidazolin és imidazol-2-ilidén típusú karbéneket [11-13]. Az irodalomban kevés vízben oldódó N-heterociklusos karbén komplex ismert, amelyek közül többet csupán *in situ* állítottak elő. Az NHC karbén komplexek abban az esetben vízzoldhatók, ha poláris csoportot tartalmaznak, valamint ha a központi fémionhoz olyan anionos ligandum (általában halogenid) koordinálódik, mely könnyen disszociál és pozitív töltésű komplex jön létre, illetve, ha maga a karbénrész töltéssel rendelkezik [14]. Taube és munkatársai 1973-ban írták le az imidazol és a $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ vizes oldatban történő reakciója során a spontán képződött, stabilis $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{NHC})]^{2+}$ komplexet [15]. Herrmann és munkatársai *in situ* állítottak elő NHC karbén komplexeket vizes közegben, ródium(I) és ródium(II) vegyületekből és imidazólium-sókból. A kialakult komplexek vizes oldatát közvetlenül használták fel olefinek hidroformilezésének katalizálására [16]. Azonban az N-heterociklusos karbén komplexeket a legegyszerűbb imidazólium-sókból kiindulva előállítani:



2.1.1.1. ábra: NHC karbén komplexek előállítása

Először is az imidazólium só két nitrogénje között található szénatomot kell deprotonálni, mely során semleges karbén részecske képződik. Így a szénatomon levő nemkötő elektronpár könnyen koordinálódik valamilyen fémionhoz. A különböző komplex-előállítási módszerek lényegében a deprotonálásra használt bázisban térnek el egymástól. Arduengo és társai a deprotonálást nátrium-hidriddel, illetve *tert*-butoxi-káliummal végezték [11]. A deprotonálásra fémsót is lehet használni, mint pl. a palládium-acetát (ahol az acetát veszi fel a protont). Ezt a módszert Herrmann és munkatársai használták palládium(II)-karbén komplex előállítására tetrahidrofuránban [17]. Szerves oldószerben Cs_2CO_3 jelenlétében is elvégezhető az imidazólium só deprotonálása. Dixneuf és munkatársai ilyen módszerrel, klórbenzolban, *in situ* állították elő a Ru(II)-NHC komplexet $[\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})\}_2]$ (*p*-cimol = *p*-izopropil-toluol) dimerből és 1,3-bisz-mezitilimidazólium kloridból. A kapott (nem azonosított) komplex kiválóan katalizálja a diének átalakulásait (cikloizomerizáció, metatézis, stb.) [18]. Jelentős még az

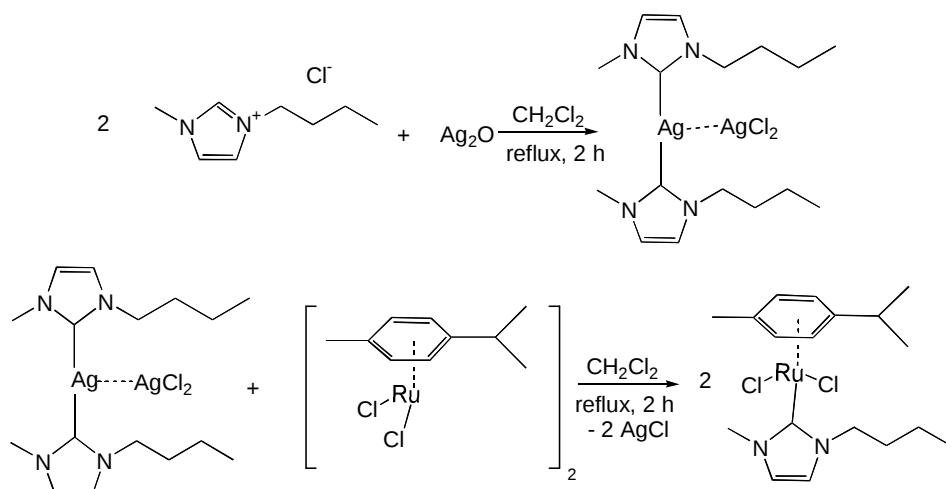
ezüst metatézises karbén komplex képzés is, mely során először egy ezüst-karbén komplexet állítanak elő, ahol a C–Ag kötés kis stabilitású. Az Ag-karbén komplex könnyen reakcióba lép az átmenetifém-komplexekkel, átadja a karbén ligandumot és kialakul az átmenetifém-karbén komplex (2.1.2.1. *ábra*).

A platina csoportba tartozó fémek N-heterociklikus karbén (NHC) komplexei kiváló katalitikus tulajdonságokkal rendelkeznek, főleg hidrogénezési, hidrogén transzfer, olefin metatézis és C–C kapcsolási folyamatokban [7].

2.1.2. Ru(II)-NHC karbén komplexek

A ruténium(II)-NHC karbén komplexek csoportjában legjobb aktivitást az imidazol-2-ilidén és a dihidroimidazol-2-ilidén (illetve ezek szubsztituált származékai) ligandumot tartalmazó komplexek mutattak. A katalitikus aktivitásuk erősen függ a komplex természetétől, az oldószertől és leginkább az imidazol-2-ilidén ligandumok sztérikus és elektronikus tulajdonságaitól. Általában mindegyik ruténium(II)-NHC karbén komplex „tolerálja” a szerves oldószerek többségét, szennyeződések, levegőt és a nedvességet, emiatt széleskörűen alkalmazzák őket szerves és polimer szintéziseknél is. Az is megemlíthető, hogy az NHC ligandumok felületre is felvihetők. Connon és munkatársa $[\text{RuCl}_2(1,3\text{-dimezitol-4,5-dihidroimidazol-2-iliden})(o\text{-izopropoxibenzilidén})]$ -t vitték fel szilárd felületre (PEGA-NH₂) és poláris oldószerben használták olefinek metatézisére [19]. Csabai állította elő (2.1.2.1. *ábra*) az általam is vizsgált Ru(II)-NHC karbén komplexet, $[\text{RuCl}_2(\text{bmim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})]$ (bmim = 1-butyl-3-metilimidazol-2-ilidén),

amely kiváló katalitikus tulajdonsággal rendelkezik a hidrogénezési, izomerizációs és hidrogénátviteli reakciókban [20].



2.1.2.1. ábra: $[\text{RuCl}_2(\text{bmim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})]$ előállítása ezüst(I)-metatézises módszerrel

2.1.3. $[\text{Rh}(\text{NHC})(\text{cod})\text{X}]$ összetételű komplexek

Az $[\text{RhL}(\eta^4\text{-ciklo-1,5-oktadién})\text{X}]$ -típusú ($\text{L} = \text{NHC}$ ligandum, $\text{X} =$ halogenid ion, $\text{cod} = \eta^4\text{-ciklo-1,5-oktadién}$) N-heterociklusos karbén komplexeket leggyakrabban ezüst-metatézises reakcióval állítják elő gyenge sav jelenlétében. Előállítható még az imidazólium só oxidatív addíciójával is, mely során az imidazólium só közvetlenül reagál a Rh(I) -komplexszel. A karbén komplex kialakulásának első lépését elvégezhetjük az imidazólium só deprotonálásával is NEt_3 -nal ($\text{NEt}_3 =$ trietil-amin) [21]. A C-H oxidatív addícióval lejátszódó komplex képződésénél hosszú a reakció idő (több nap). Viszont ha deprotonálási reakciót használunk a Rh(I) -NHC karbén komplex előállításához, leválhat a molekuláról a ciklooktadién gyűrű és imidazolium felesleg jelenlétében

dikarbén komplex képződhet [22]. Az irodalomból ismert, hogy a fluorid tartalmú ligandumok képesek jelentősen megváltoztatni a komplexek katalitikus tulajdonságait. Whittlesey és munkatársai elsőként állították elő a fluoridtartalmú $[\text{Rh}(\text{NHC})(\text{cod})\text{F}]$ -típusú komplexet ezüst-metatézises módszerrel, $([\text{Rh}(\text{cod})(1\text{-pentafluorobenzil-3-metilimidazol-2-iliden})\text{Cl}])$, és megállapították, hogy a fluorid jelenléte nehezebbé teszi az NHC fémhez való kötését [23]. Az $[\text{RhL}(\text{cod})\text{X}]$ -típusú komplexek képződésénél megfigyeltek *cisz/transz* izomerizációt is [17]. Az ilyen típusú komplexeket katalitikus reakciókban leginkább 1,6-eninek ciklizációjában, hidroszililezésben [22, 24], Diels-Alder típusú reakciókban [25], fenilacetilén polimerizációjában [26] és hidrogénátviteli reakciókban [22] használták, mint katalizátort.

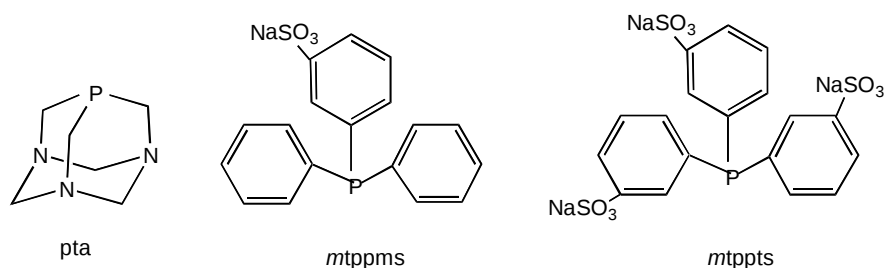
A Ru(II)- és a Rh(I)-NHC karbén komplexekre is jellemző, hogy ha a karbén ligandum mellett tartalmaznak még foszfintartalmú ligandumot is, akkor nagyobb a katalitikus aktivitása az NHC karbén komplexnek.

2.1.4. Vízoldható foszfin ligandumok

A katalizátorok vízben való oldódása nagymértékben függ a komplex hidrofil természetétől, melyet leginkább a ligandum oldhatósága befolyásol.

Néhány semleges ligandum vízoldható, mivel képes a körülötte levő vízmolekulákkal erős hidrogén-kötéseket kialakítására. Az ilyen ligandumok általában tartalmaznak néhány nitrogén és oxigén atomot, mint pl. 1,3,5-triaza-7-foszfatriciklo[3.3.1.1^{3,7}]dekán (pta) (2.1.4.1. ábra). Szulfonált vagy alkil-szulfátot tartalmazó tercier-foszfin ligandumok a legjelentősebb vízoldható ligandumok a fémorganikus kémiában, mivel a

pH széles tartományában jól oldódnak vízben, az iparban is jelentős szerepük van (pl. *mtpms* = 3-difenilfoszfinobenzolszulfonát, *mtppts* = 3,3',3''-foszfinotriilbenzolszulfonát, stb) (2.1.4.1. ábra) [27].



2.1.4.1. ábra: pta, mtpms és a mtppts ligandumok

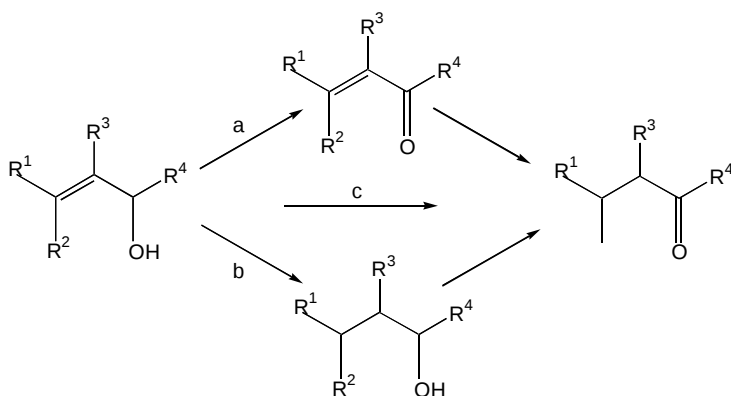
A pta könnyen előállítható trisz(hidroximetil)-foszfinból, formaldehidből és hexametilén-tetraminból. Jellemzője, hogy kisméretű, levegőn stabilis, vízben jól oldódó ligandum. Vízben való oldódáskor hidrogén-kötéseket hoz létre a körülötte levő víz molekulákkal. A protonálás és az alkilezés kizárólag a nitrogén atomokon történik [27]. A mpta (1-metil-3,5-diaza-1-azonia-7-foszfatriciklo[3.3.1.1^{3,7}]dekán tri-fluormetil-szulfonát) pta alkilezésével állítható elő.

A mtpms ligandum meta helyzetben, egyszeresen szulfonált trifenil-foszfin. A szulfonát-csoportnak köszönhetően vízoldható. A ligandumot már számos katalitikusan aktív fémkomplex előállítására alkalmazták [28].

A mtppts ligandum előállítása a trifenil-foszfin (PPh₃) közvetlen szulfonálásával történik. Apoláris szerves oldószerekben oldhatatlan, vízben nagyon jól oldódik, oldhatósága 1200g/L (a PPh₃ vízben nem oldódik) [27].

2.2. Allil-alkoholok redox izomerizációja

Az allil-alkoholok redox izomerizációja karbonil vegyületekké egy teljes atomhasznosítású folyamat, amely során aldehideket illetve ketonokat állíthatunk elő. Ez egy hasznos szintetikus folyamat, amely általában kétlépéses szekvencia, egy oxidációs és egy redukciós reakciót (részfolyamatot) tartalmaz (**a** és **b** folyamat az 2.2.1. ábrán). Az átmeneti fémek tulajdonsága közé tartozik a láncmenti C=C kettős kötés izomerizációjának katalizálása. Ez az ún. egylépéses, intermolekuláris redox folyamat (a **c** folyamat a 2.2.1. ábrán). Ez a 100%-os atomhasznosítású katalitikus folyamat, mely lehetővé teszi az egylépéses izomerizációs folyamatok (**c**) alkalmazását a kétlépéses reakció (**a** és **b**) helyett [29, 30].



2.2.1. ábra: Allil-alkoholok redox izomerizációja

E reakció katalizálásához általában a periódusos rendszer 8., 9. és 10. csoportjának fémkomplexeit használták. Az eddigi vizsgálatok azt mutatják, hogy a reakciót kiválóan katalizálja számos átmenetifém-komplex, amelyek közül a ruténium- és ródium-foszfin komplexek a

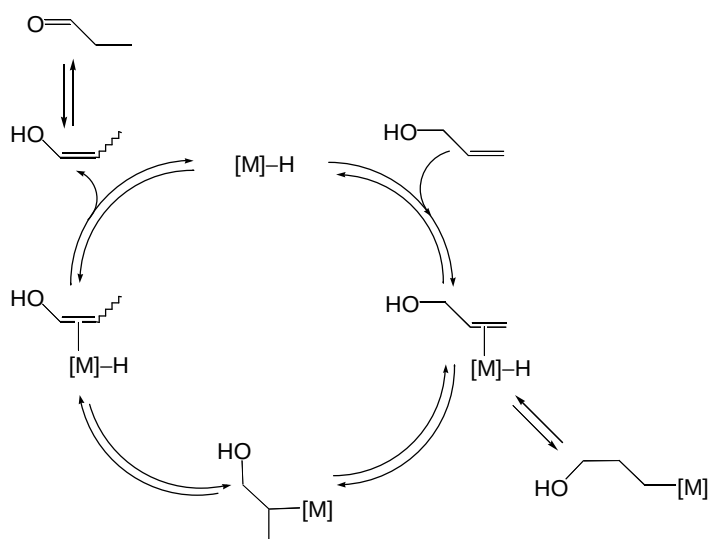
legjelentősebbek reaktivitásuknak és szelektivitásuknak köszönhetően, főleg a terciér-foszfin komplexek [29-32]. Néhány példa ismert az irodalomból az allil-alkoholok előállítására diének hidratálásával, majd az előállított allil-alkoholok izomerizációjával karbonil vegyületekké. Ezt butanon buta-1,3-dién-ből való szintézisével mutatták be [33], ahol *mer*-[RuCl₃(dmsó)(phen)]-t (dmsó = dimetil-szulfoxid, phen = 1,10-fenantrolin) használtak katalizátorként. Annak ellenére, hogy az allil-alkoholok szintetikus katalitikus izomerizációja nagy érdeklődést vált ki, mégis ritka az izomerizáció vizes közegben. A kétfázisos (vizes/szerves) reakciók is igen jelentősek, mivel az egyik fázisban történik az izomerizáció, a másikkól pedig visszanyerhető a katalizátor és többször újrahasznosítható [34].

2.2.1. A reakció feltételezett mechanizmusa

Az allil-alkoholok redox izomerizációjának feltételezett mechanizmusai az átmenetifém komplexek azon tulajdonságára épülnek, hogy képesek „mozgatni” a szén-szén kettős kötést. Az allil-alkoholok esetében ez a migráció létrehoz egy enol köztterméket, amely könnyedén tautomerizál a termodinamikailag stabilabb karbonil vegyületté [35]. Évekig két különböző mechanizmust feltételeztek erre a reakcióra, az alkil- és a η^3 -allil-mechanizmus (2.2.1.1. és 2.2.1.2. ábra) [30, 33].

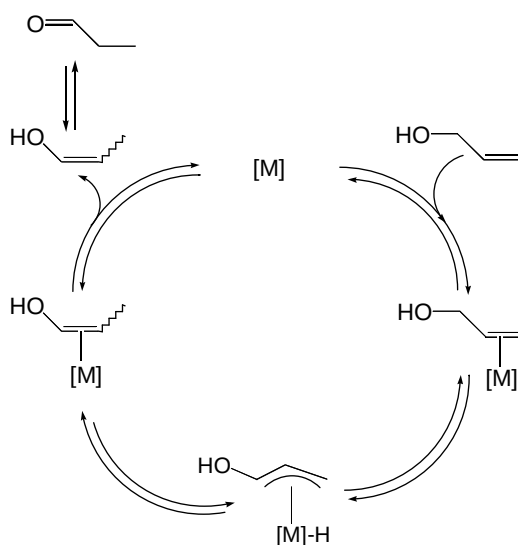
Alkil mechanizmus. Ebben az esetben a katalizátor egy fém-hidrid komplex, melyet előzőleg előállítottunk vagy *in situ* alakult ki a reakcióelegyben. A katalitikus ciklus első lépésében az allil-alkohol koordinálódik a fémhez a C=C kötésen keresztül, majd átrendeződik a kialakult közttermék, a hidridet képző hidrogén atom átkerül a C=C

kötésre. Ebből alakul ki a fém-alkil részecske, amely β -hidrogén eliminációval megfelelő η^2 -enol komplexszé alakul át. Majd az utolsó lépésben az enol dekomplexálódásával regenerálódik a fém-hidrid katalizátor [36].



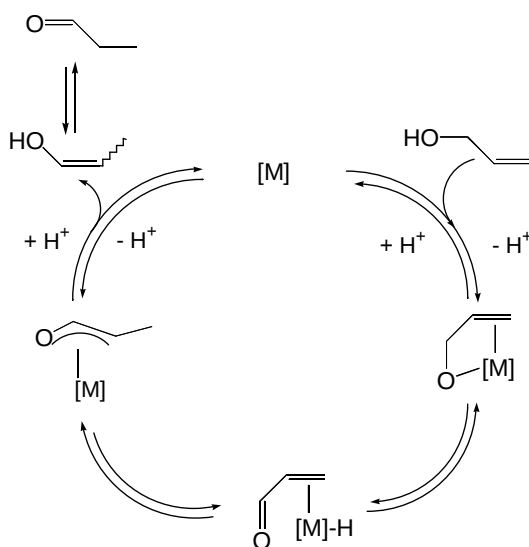
2.2.1.1. ábra: Alkil mechanizmus

η^3 -allil mechanizmus. Ez a ciklus is az allil-alkoholok alkén típusú koordinációjával kezdődik. Az alkén oxidatív addícióval alakítja ki a π -allil fém-hidrid köztiterméket, amely redukzív eliminációval η^2 -enol komplexszé alakul. Mint az előző mechanizmusnál is, a dekoordináció regenerálja a katalizátort, és tiszta enolt kapunk, amely a megfelelő karbonillá tautomerizál. Itt intramolekuláris hidrogén transzferről beszélhetünk. A mechanizmus során a komplex oxidációs száma átmenetileg kettővel megnő, így ezt a mechanizmust alacsony oxidációs állapotú átmenetifém-katalizátorok esetében feltételezik [30, 33].



2.2.1.2. ábra: η^3 -allil mechanizmus

A fent említett mechanizmusokban azonban nem tesznek említést az allil-alkoholok oxigénatomjának fontos szerepéről az izomerizációs folyamat alatt, és nem adnak magyarázatot arra sem, hogy egyes komplexek miért katalizálják sokkal jobban az allil-alkoholok izomerizációját, mint az alkénekét [37-39], illetve csak kizárólagosan azt. Ezeket a tényezőket figyelembe véve a harmadik feltételezett mechanizmus, amelyet Trost és Kulawiec ajánlott az allil-alkoholok izomerizációjára az oxigénatom fémhez való koordinációját tételezi fel (2.2.1.3. ábra) [37, 38].


2.2.1.3. ábra: η^3 -oxo-allil mechanizmus

η^3 -oxo-allil mechanizmus. A ciklus első lépése az allil-alkohol deprotonálását és a kialakult, α,β -telítetlen alkoxid fémhez való koordinációját foglalja magába. A következő β -hidrogén elimináció enon-fém-hidrid részecskét képez, amelyből a hidrid ligandum szubsztrátumra történő re-addíciójával π -oxo-allil komplex alakul ki. A következő lépésben a protonálási folyamat szabaddá teszi az enolt és regenerálja a kiindulási komplexet. Számos kísérleti eredmény azt igazolja, hogy a legtöbb fél-szendvics ruténium(II)-katalizátor ezzel a mechanizmussal működik, mint pl. $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)]$ [32, 35, 37-40,].

2.2.2. Allil-alkoholok redox izomerizációja ruténium- és ródium-komplexekkel

A Ru-komplexek számos variációját alkalmazták már az allil-alkoholok karbonil vegyületekké történő izomerizálására. Már a hatvanas években használták a RuCl_3 -ot ehhez a reakcióhoz, de csupán különböző allil-komplexek elegyét kapták reakciótermékként [41]. A RuCl_3 és a NaOH 1:1 arányban való alkalmazásakor 5 perc után kvantitatív volt a reakció 130°C -on [42].

Gimeno és munkatársai széles körben foglalkoztak az allil-alkoholok izomerizációjával Ru-komplexekkel [43–46, 35]. Ennél a katalitikus reakciótípusnál is nagy a jelentősége a vízben oldódó katalizátoroknak. Ilyenek a Gimeno és munkatársai által nemrégiben előállított komplexek is: $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})\{\kappa\text{-(P)-PPh}_{3-n}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_3)_n\}](\text{SbF}_6)_n$ ($n=1, 2$ vagy 3) és a komplex semleges formája a $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})\{\kappa\text{-(P)-PPh}_{3-n}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_n\}]$. Mind a két komplex nagyon aktív az allil-alkoholok izomerizációs reakciójában úgy vizes oldatban, mint vizes-szerves kétfázisú rendszerben [45]. Cadierno és Gimeno előállítottak egy levegőn stabilis komplex családot, a dinukleáris bisz(allil)-ruténium(IV)-komplexeket. A komplexek közül számos nagy katalitikus aktivitással katalizálja az allil-alkoholok izomerizációját vizes és kétfázisú vizes/szerves oldatban is ($\text{TOF} = 62000 \text{ h}^{-1}$, $\text{TOF} = (\text{turnover frequency})$, óránkénti katalitikus ciklusszám: $(\text{átalakult szubsztrátum})/(\text{katalizátor} \times \text{idő})^{-1}$, $\text{mol}/(\text{mol} \times \text{h})$). Az izomerizáció a víz/THF keverékében történik, a reakció végén a vizes fázisból visszanyerhető a katalizátor és többször felhasználható újabb katalitikus reakció során. Az allil-alkoholok redox izomerizációjára vizes közegben aktív katalizátornak bizonyult a

hexaakva-ruténium(II) komplex is $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{tos})_2$ (tos = *p*-toluolszulfonát)) [36].

Ezen kívül az irodalomban még számos ruténium-komplex alkalmazásáról lehet olvasni az allil-alkoholok redox izomerizálásában. Néhány eset kivételével a reakciók feltételezett mechanizmusa megegyezik a korábban leírt mechanizmusok valamelyikével. Némely komplexnél a reakció iniciálására hidrogénre van szükség, így az izomerizációs termék mellett hidogénezési termék is jelen van a rendszerben.

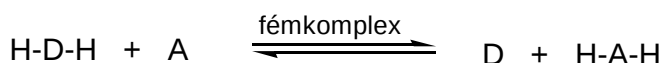
Az allil-alkoholok átmenetifémekkel katalizált izomerizációja enol köztitermék képződésével játszódik le. NMR spektroszkópia segítségével sikerült az enolt detektálni a reakcióelegyben. Park és munkatársai a 2-metilprop-2-én-1-ol átalakítását végezték 2-metilpropanállá $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3](\text{ClO}_4)$ komplexszel katalizálva, amikor sikerült az enolt, ebben az esetben a 2-metil-prop-1-én-1-olt azonosítani a reakcióelegy NMR spektrumában [47].

Az allil-alkoholok izomerizálása során az NMR segítségével sikerült nagyszámú kialakult enol köztiterméket karakterizálni. Ezen enolok stabilitásának a vizsgálatok arra a következtetésre jutottak, hogy az allil-alkoholok izomerizációs reakciójának kinetikája erősen függ a kettős kötésre kapcsolódó szubsztrátumok számától és természetétől, mint ahogy a molekula geometriájától is. Savas és bázisos katalizátorok jelenlétében a karbonil vegyületek azonnal kialakulnak az enolból [48].

A ródium-komplexek a legváltozatosabb és a leghatékonyabb katalizátorok az allil-alkoholok redox izomerizációjához. Kis mennyiségben (<1%) és enyhe körülmények között is hatásosnak bizonyultak [30].

2.3. Hidrogén transzfer reakciók

A környezetvédelem szempontjából mind nagyobb az igény a kevesebb szennyeződéssel járó és szelektívebb kémiai folyamatokra. Ilyen szempontból a hidrogén transzfer reakciók kedvező módszerek a ketonok és az iminek redukciójára, illetve az alkoholok és az aminok oxidálására. E folyamatoknál a szubsztrátum-szelektív katalizátor „szállítja” a hidrogént a hidrogén donor és a szubsztrátum (akceptor) között (2.3.1. ábra) [43]. Ezeknél a reakcióknál a hidrogén donor (pl. propan-2-ol, formiát) könnyebben kezelhető, mint a molekuláris hidrogén [44].



2.3.1. ábra: Hidrogén transzfer reakció

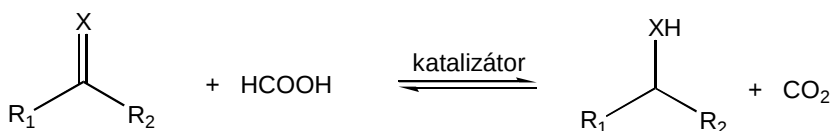
2.3.1. Hidrogén donorok

Az propan-2-ol és a hangyasav/trietil-amin (TEAF) messzemenően a legtöbbet használt protonforrás a hidrogén transzfer reakcióknál. A reakció folyamán a propan-2-ol acetonná oxidálódik (2.3.1.1. ábra). Számos fém katalizátor élettartalma hosszú a propan-2-olban, mint oldószerben még a reflux hőmérsékleten is. Ha a propan-2-ol a H-donor, akkor általában szükség van egy bázisra, amely az alkoholt deprotonálja, s így aktiválja a komplexet. Erre a célra nátrium- vagy kálium-karbonátot, hidroxidot vagy alkoxidot alkalmaznak különböző koncentrációban.



2.3.1.1 ábra: Hidrogén transzfer propan-2-olról

A hangyasav és sói, mint hidrogén donorok, más tulajdonságokkal bírnak, mint a propan-2-ol. Nyitott rendszerekben irreverzibilis folyamatokról beszélhetünk, ami során a képződött CO_2 eltávozik a rendszerből (2.3.1.2. ábra) [44].



2.3.1.2. ábra: Hidrogén transzfer hangyasavról

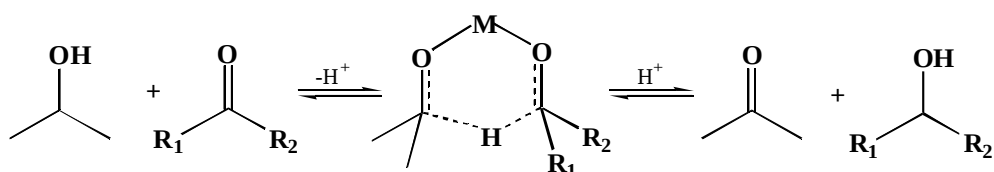
A HCOOH és az NEt_3 5:3 arányú azeotróp keverékét (TEAF) mind gyakrabban használják, mint redukciós ágenst. 20-60°C-on elegyedik a legtöbb oldószerrel, ez lehetővé teszi, hogy magasabb szubsztrátum koncentrációnál és konverziónál elkerüljük az ellentétes irányban lejátszódó reakciókat és a racemizációt [44].

2.3.2. A transzfer hidrogénezés feltételezett mechanizmusa

Az irodalomban két fő mechanizmus található a transzfer hidrogénezésre, a közvetlen hidrogén transzfer és a fém-hidrid kialakulásával járó folyamat, amely során mono- illetve dihidrid fémkomplex alakulhat ki. A monohidrid kialakulásával járó mechanizmus

sokféle módon történhet, ami a katalizátor illetve a szubsztrátum tulajdonságától függ [43, 49].

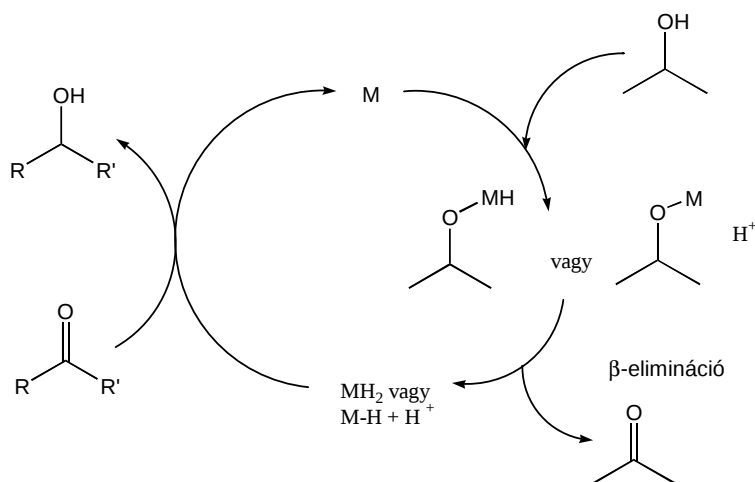
Közvetlen hidrogén transzfer mechanizmust Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) redukciójára írták le először [50]. Az eredeti változatban, az MPV redukciónál, alumínium izopropoxidot használtak a hidrogén propan-2-olról ketonra történő szállításának elősegítéséhez [51]. A reakció ellentétes irányban történő folyamatát Oppenauer tanulmányozta acetone, mint hidrogén akceptor alkalmazásával [54] (2.3.2.1. ábra).



2.3.2.1. ábra: MPV redukció és Oppenauer oxidáció

A reakció során a donor és az akceptor is kötődik a fémhez, és közeli helyzetbe kerülnek egymással. A feltételezések szerint a reakció egy hattagú átmeneti állapoton keresztül játszódik le [44, 49].

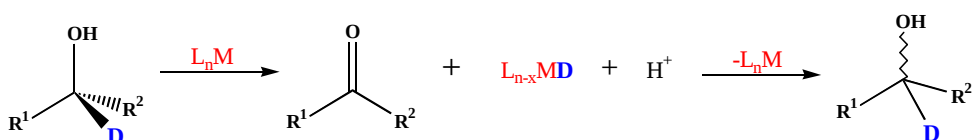
A *hidrid kialakulásos mechanizmusnál* fém-hidrid köztitermék képződik, amely részt vesz a hidrogénatom szállításában. A katalizátor reakcióba lép a H donorral, fém-hidrid-alkoxi-komplexet képez, majd β -eliminációval kiválik a keton (2.3.2.2. ábra). A megmaradt fém-hidridről lép át a proton. Az átmenetifém katalizátorok általában ezzel a mechanizmussal katalizálják a transzfer hidrogénezést [55].



2.3.2.2. ábra: Hidrid kialakulási mechanizmus

A fémhez koordinálódó ligandumtól függően, *mono-* (2.3.2.3. ábra) illetve *dihidrid* részecskék (2.3.2.4. ábra) alakulhatnak ki [42].

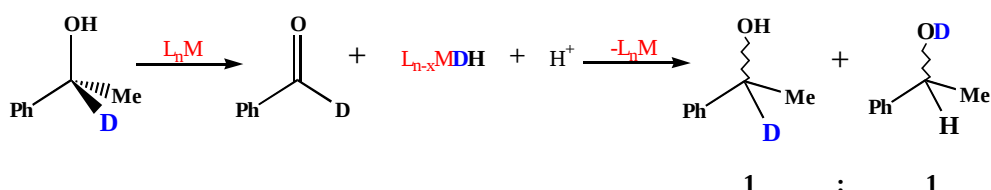
Bäckvall és munkatársai a monohidrid illetve a dihidrid mechanizmust vizsgálták optikailag aktív α -deuterált királis alkoholok racemizálására (2.3.2.3. és 2.3.2.4. ábra), NMR spektroszkópia segítségével követték a deutérium helyzetét az alkoholban [49].


2.3.2.3. ábra: α -deuterált királis alkoholok racemizálása monohidrid mechanizmussal

A monohidrid mechanizmussal (2.3.2.3. ábra.) működő katalizátorok jellegzetessége, hogy a hidrogén transzfer reakció folyamán a proton és a hidrid végig megtartja az identitását, pl.: a hidrogén donor C-H-ja, C-H-ként van jelen a termékben is. Ez annak az eredménye, hogy csak a hidrogén donor C-H-ja vesz részt a hidrid kialakulásában (ez a hidrogén

atom helyeződik át a karbonil szénatomra), míg a donor OH-ja a folyamat alatt protonként viselkedik (és végül a karbonil oxigénjéhez kapcsolódik).

A dihidrid mechanizmussal (2.3.2.4. *ábra*) működő katalizátorok esetében a hidrogén donor (alkohol vagy hangyasav) C-H-ja és az OH-ja a reakció közben elveszítik az identitásukat. Ennek az oka az, hogy a két hidrogénatom reaktivitás szempontjából ekvivalens lesz a dihidrid kialakulása miatt [49].



2.3.2.4. *ábra*: α -deuterált fenil-etanol hidrogénezése dihidrid mechanizmussal

2.3.3. Ródium- és ruténium-komplexekkel katalizált transzfer hidrogénezés

Számos esetben egy szubsztrátum hidrogénezése hidrogéngázzal illetve hidrogén transzfer reakcióval más-más termék képződésével játszódik le, sok esetben különböző szelektivitást figyeltek meg a kutatók. Például a fahéjaldehid esetében, a $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ által katalizált reakcióban, hidrogéngáz nyomás alatt a C=C kötés hidrogéneződik elsősorban; míg ugyanezen katalizátor jelenlétében kétfázisos hidrogén transzfer reakció során (formiátról) alkohol képződik a fahéjaldehidből, vagyis a C=O hidrogéneződik [56]. Az említett katalizátor vízzoldható analógja, a $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtpms})_2\}_2]$ is Na-formiátról a fahéjaldehid fahéjalkohollá való redukcióját katalizálja elsősorban [57, 58]. A ródium

komplexek közül az irodalomban jól ismert Wilkinson komplex $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ például nem aktív a karbonil vegyületek hidrogénezésében, viszont kiváló katalizátor az alkének hidrogénezésére. A komplex NEt_3 és feleslegben hozzáadott PPh_3 jelenlétében azonban aktívnak bizonyult a hidrogén transzfer reakciók katalízisére [59]. Hasonló tulajdonságot mutatott a komplexből kialakuló monohidrid $[\text{RhH}(\text{PPh}_3)_4]$ is. $[\text{Rh}(\text{N-N})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ típusú, 2,2'-bipiridilt, 1,10-fenantrolint vagy 3,3'-dimetoxibipiridilt tartalmazó komplexek kiváló katalizátorok a $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$ és az $\text{N}=\text{N}$ kötések transzfer hidrogénezésére $5\text{ }^\circ\text{C}$ és $20\text{ }^\circ\text{C}$ között, propan-2-olról, bázis jelenlétében [60].

A hidrogéngázzal illetve a hidrogén transzferrel történő hidrogénezés között a különbség a reakció során ugyanazon katalizátor különböző hidrid részecskéinek kialakulásán alapszik.

Bäckvall és munkatársai az optikailag aktív α -deuterált királis alkoholok racemizálását vizsgálták különböző katalizátorokkal. Az alapján, hogy milyen deutériumot tartalmazó részecske alakult ki a racemizáció során meghatározták, hogy milyen mechanizmussal mennek a reakciók [49]. A vizsgálatok eredményéből azt a következtetést vonták le, hogy az általuk vizsgált ródium-komplexekkel ($[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ és a $[\{\text{RhCl}(\text{dppp})\}_2]$ ($\text{dppp} = 1,3\text{-bisz}-(\text{difenil-foszfin})\text{-propán}$) katalizált hidrogén transzfer reakciók monohidrid köztitermékek kialakulásával játszódnak le leginkább. Ugyanakkor a ruténium-komplexekkel katalizált reakcióknál, a katalizátor típusától függ a mechanizmus. A dikloro-ruténium komplexek ($[\text{RuCl}_2(\text{diamin})(\text{difoszfin})]$ és a $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$) esetében dihidrid mechanizmusra utaltak a vizsgálatok. A *p*-cimolt vagy ciklopentadiént tartalmazó Ru(II)-komplexek ($[\text{RuCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})(\text{dppp})]$),

$[\text{RuCl}(\text{bipy})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})]$ (bipy = 2,2'-bipiridil) és a $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ viszont monohidrid mechanizmussal hidrogéneznak [43].

3. Kísérleti anyagok és módszerek

3.1. Felhasznált anyagok, vegyszerek

Az általam használt komplexek és komplexekhez szükséges anyagok közül a $[\{RuCl_2(\eta^6\text{-}p\text{-}cimol)\}_2]$ kétmagvú komplexet [61], a $[RuCl_2(bmim)(\eta^6\text{-}p\text{-}cimol)]$ -t és az előállításához szükséges $[Ag(bmim)_2][AgCl]$ -t [20, 62], a $[\{RhCl(cod)\}_2]$ -t [63] és a $[\{Rh(OH)(cod)\}_2]$ -t [64] az irodalomban leírtak alapján állítottam elő.

A ligandumként használt 1-butil-3-metilimidazolium kloridot ($[Hbmim]Cl$) és az 1-butil-3-metilimidazolium tetrafluorborátot ($[Hbmim](BF_4)$) [65], illetve a vízőldható foszfinokat: az 1,3,5-triaza-7-foszfaadmanatánt (pta) [66], a 3,3',3''-foszfinotribenzilszulfonátot (mtppts) [67, 68] és a 3-difenilfoszfinobenzilszulfonát (mtppps) [69] ugyancsak az irodalomban leírtak alapján állítottam elő.

A $[RuCl(bmim)(\eta^6\text{-}p\text{-}cimol)(mtppps)]$ -t és a $[RuCl(bmim)(\eta^6\text{-}p\text{-}cimol)(mpta)](CF_3SO_3)(PF_6)$ -t (mpta = 1-metil-3,5-diaza-1-azonia-7-foszfatriciklo[3.3.1.1^{3,7}]dekán trifluormetil-szulfonátot (triflát)) ligandum cserével állítottam elő $[RuCl_2(bmim)(\eta^6\text{-}p\text{-}cimol)]$ -ből.

A $[Rh(bmim)(cod)(pta)](BF_4)$ -et a $[\{Rh(OH)(cod)\}_2]$ és a $[Hbmim](BF_4)$ reakciójával, míg a $[Rh(bmim)(cod)(mtppts)]$ -ot a $[RhCl(bmim)(cod)]$ -nak mtppts-sel való reagáltatásával állítottam elő (lásd később).

A komplexek előállításához szükséges $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -t a Johnson-Matthey bocsátotta rendelkezésünkre, a $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -t a Pressure Chemicaltól vásároltuk.

A reakciók során használt oldószerek egy részét a Spektrum 3D, más részét a Merck Kft-től vásároltuk (általában desztillált formában alkalmaztam őket). A 85%-os α -terpinén a Sigma-Aldrich, a ciklo-1,5-oktadién a Fluka terméke volt.

A hidrogénezési kísérleteknél alkalmazott hidrogéngáz (99,5%), valamint az inertgázok (argon, nitrogén) (99,99%) a Linde cég termékei voltak, felhasználásuk közvetlenül a palackból történt.

A hidrogénezendő oldatok pH-ját 0,1 M-os $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$ foszfát pufferrel állítottam be. A reagensek analitikai tisztaságúak voltak.

Az NMR mérésekhez 99,9 %-os D_2O -t, CDCl_3 -t, CD_2Cl_2 -t, DMSO-t, MeOD-t (Cambridge Isotope Laboratories Inc.) használtam.

3.2. Előállított vegyületek

3.2.1. Ru(II)-komplexek előállítása

A komplexek mindegyikét Schlenk technikát alkalmazva, inert atmoszférában (Ar , N_2) preparáltam és tisztítottam.

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

0,9023 g (3,45 mmol) $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -t Ar alatt 50 mL absz. etanolban oldottam fel. Az így kapott oldathoz 7,6 mL ($\rho = 0,837 \text{ g/mL}$) 85 %-os α -terpinént adtam (41,59 mmol), majd 4 órán keresztül forraltam a reakcióelegyet. A reakció végeztével, a kihűlt oldatból sötétvörös, kristályok váltak ki. A szilárd anyagot szűrtem, dietil-éterrel mostam, majd szárítottam. Kitermelés: 0,72 g (1,18 mmol) (68 %).

3.2.1.2. $[\text{Ag}(\text{bmim})_2][\text{AgCl}]$ előállítása

Egy Schlenk-edénybe 0,1837 g (1,05 mmol) $[\text{Hbmim}]\text{Cl}$ -t 20 mL diklórmetánban oldottam fel. A $[\text{Hbmim}]\text{Cl}$ oldatához inert atmoszféra alatt 0,2434 g (1,05 mmol) ezüst(I)-oxidot mértem. A reakció végeztével Ar alatt szűrtem és az így kapott diklórmetános oldatot közvetlenül használtam fel a további szintézisben.

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

0,30 g (0,49 mmol) $[\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})\}_2]$ komplexet inerten 5 mL diklórmetánban oldottam fel, majd az oldatot összeöntöttem az $[\text{Ag}(\text{bmim})_2][\text{AgCl}_2]$ oldattal (0,25 g (0,49 mmol) 15,0 mL CH_2Cl_2 -ben). Azonnali csapadékkiválás volt megfigyelhető (AgCl). Az elegyet reflux hőmérsékleten még 2 órán keresztül kevertettem. Az oldatot inerten szűrtem meg az AgCl -től. A kapott szűrletet szárazra párolva egy barna, viszkózus anyagot kaptam. Majd a terméket tartalmazó Schlenk-edényt folyékony nitrogénben hűtöttem, s 5 mL éterrel mostam az anyaghoz. A reakcióedény hűtését és az éteres kezelést még 4-5-ször ismételtam. Kitermelés: 0,35 g (0,78 mmol, 80%). A komplex ^1H - és ^{13}C -NMR

spektruma jó egyezést mutat az irodalomban leírtakkal [20, 62]. $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, 298 K, CDCl_3) δ 0,94 (t, 3H, $\text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), δ 1,16 (d, 6H, $\text{CH}_3\text{-CH-CH}_3$), δ 1,36 (szextet, 2H, $\text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), δ 1,65 (kvintet, 2H, $\text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), δ 2,21 (s, 3H, C-CH_3), δ 3,06 (heptet, 1H, $\text{CH}_3\text{-CH-CH}_3$), δ 3,97 (s, 3H, N-CH_3), δ 4,26 (t, 2H, $\text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), δ 5,00-5,43 (m, 4H, $-\text{CH}-$), δ 7,05 (d, 1H, N-CH=CH-N), δ 7,11 (d, 1H, N-CH=CH-N). $^{13}\text{C-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3) δ 14,00 (CH_2CH_3), δ 18,66 (C-CH_3), δ 20,19 ($\text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), δ 22,24 (CH-CH_3), δ 30,78 (CH-CH_3), δ 33,86 ($\text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), δ 39,54 (N-CH_3), δ 51,35 ($\text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), δ 82,09 (d, CH-CH), δ 99,29 (C-CH_3), δ 108,43 ($\text{CH-CH}(\text{CH}_3)_2$), δ 122,71 (d, N-CH=CH-N), δ 173,26 (NC(Ru)N).

3.2.1.4. $[\text{RuCl}(\text{bmim})(\eta^6\text{-p-cimol})(\text{mtppms})]$ előállítása

Argon alatt bemértem egy Schlenk-edénybe 20 mL vízmentes metanolt, majd 15-20 percen át argont buborékkoltattam rajta keresztül. Ezt követően hozzáadtam 0,1 g (0,225 mmol) $[\text{RuCl}_2(\text{bmim})(\eta^6\text{-p-cimol})]$ -t. Miután teljesen feloldódott a komplex hozzáadtam egy ekvivalensnyi, 0,025g NaBF_4 -et (0,225 mmol) és szobahőmérsékleten 2 órát kevertettem. Az oldatot szűrési segédanyagon (Hyflo Super Cel) keresztül inerten szűrtem egy másik Schlenk-edénybe, majd argon alatt hozzáadtam 0,099 g mtppms Na-sót (0,225 mmol). 2 óra reflux után melegítéssel elpároltam a metanolt. A maradékot folyékony nitrogénben hűtve, argon alatt, 3×5 mL dietil-éterrel mostam. 0,175 g narancssárga terméket kaptam, a kitermelés 89 %-os Az előállított komplex összetételét illetve szerkezetét elemanalízissel, NMR és IR spekroszkópiás módszerrel azonosítottam. Elemanalízis: a $\text{C}_{36}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{SO}_5\text{ClRu}$ összegképletű

vegyületre számított érték (%): C 54,99; H 5,90; N 3,56; S 4,08. Kísérletileg meghatározott értékek (%): C 55,00; H 5,95; N 3,64; S 4,72. ^1H -, ^{13}C - és ^{31}P -NMR spektrum adatai: ^1H -NMR (360 MHz, 298 K, CDCl_3) δ 0,99 (t, 3H, $\text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), δ 1,12 (d, 6H, $\text{CH}_3\text{-CH-CH}_3$), δ 1,42 (szextet, 2H, $\text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), δ 1,75 (kvintet, 2H, $\text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), δ 1,86 (s, 3H, C-CH_3), δ 3,52 (heptet, 1H, $\text{CH}_3\text{-CH-CH}_3$), δ 3,80 (s, 3H, N-CH_3), δ 4,19 (t, 2H, $\text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), δ 4,93–5,99 (m, aromás, -CH-), δ 6,78–8,85 (m, *mtp*ppms, 12H, -CH-), δ 7,05 (d, 1H, N-CH=CH-N), δ 7,11 (d, 1H, N-CH=CH-N). ^{13}C -NMR (90 MHz, 298 K, acetone-d_6) δ 13,28 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), δ 17,22 (C-CH_3), δ 19,61 ($\text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), δ 22,15 (CH-CH_3), δ 30,62 (CH-CH_3), δ 33,62 ($\text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), δ 39,11 (N-CH_3), δ 51,38 (N-CH_2), δ 78,63 és 89,06 (CH-CH), δ 104,10 (C-CH_3), δ 106,37 ($\text{CH-CH(CH}_3)_2$), δ 121,75 (d, N-CH=CH-N), δ 124,71–133,4 (m, *mtp*ppms aromás, -CH-), δ 170,24 (NC(Ru)N). ^{31}P -NMR (145 MHz, 298 K, acetone-d_6): δ 34,67. IR (KBr, cm^{-1}): a *mtp*ppms jellegzetes rezgési elnyelése 1220, 1200 és 1092 cm^{-1} .

3.2.1.5. $[\text{RuCl}(\text{bmim})(\eta^6\text{-p-cimol})(\text{mpta})](\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{PF}_6)$ előállítása

Argon alatt bemértem egy Schlenk-edénybe 15 mL vízmentes metanolt, majd 15 percen át argont buborékolattam rajta keresztül. Argon alatt belemértem 0,1 g (0,225 mmol) $[\text{RuCl}_2(\text{bmim})(\eta^6\text{-p-cimol})]\cdot\text{t}$. Miután teljesen feloldódott a komplex hozzáadtam 0,038g NaPF_6 -t (0,225 mmol) és 2 órán át kevertettem szobahőmérsékleten. Az oldatot szűrési segédanyag (Hyflo Super Cel) segítségével inerten átszűrtem egy másik Schlenk-edénybe, majd argon alatt hozzáadtam 0,0725 g *mpta*-t (0,225 mmol). 2 óra reflux után melegítéssel elpároltam a metanolt. A maradék

anyagot folyékony nitrogénben hűtve, argon alatt, 3×5 mL dietil-éterrel mostam. 0,1103 g narancssárga terméket kaptam, a kitermelés 84 %-os. ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P és ^{19}F -NMR spektroszkópiás mérésekkel illetve elemanalízissel azonosítottam az előállított komplex szerkezetét. Elemanalízis: a $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{N}_5\text{SO}_3\text{P}_2\text{F}_9\text{ClRu}$ összegképletű vegyületre számított érték (%): C 35,64; H 5,06; N 7,99; S 3,66. Kísérletileg meghatározott értékek (%): C 35,03; H 5,63; N 7,72; S 3,93. ESI-TOF tömegspektrométerrel mért adatok: 290,59 [M^{2+}] ($\text{M}^{2+}=[\text{RuCl}(\text{bmim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})(\text{mpta})]^{2+}$), 726,10 [$\text{RuCl}(\text{bmim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})(\text{mpta})](\text{PF}_6)^-$ -nak és 730,21 [$\text{RuCl}(\text{bmim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})(\text{mpta})](\text{CF}_3\text{SO}_3)^-$ ionos komplexnek felel meg az izotópeloszlás. ^1H -NMR (360 MHz, 298 K, acetone- d_6) δ 1,01 (t, 3H, N- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), δ 1,07 (d, 6H, $\text{CH}_3\text{-CH-CH}_3$), δ 1,47 (d, N(CH_3) CH_2 , mpta), δ 1,47 (szextet, 2H, N- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), δ 1,75 (kvintet, 2H, N- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), δ 2,10 (s, 3H, C- CH_3), δ 2,75 (heptet, 1H, $\text{CH}_3\text{-CH-CH}_3$), δ 3,12 (d, 3H, N- CH_3 , mpta), δ 4,00 (s, 3H, N- CH_3), δ 4,10 (t, 2H, N- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), δ 4,21–4,63 (m, 6H, P- $\text{CH}_2\text{-N}$, mpta), δ 4,76–5,83 (m, 6H, N- $\text{CH}_2\text{-N}$, mpta), δ 4,53–5,42 (m, aromás, -CH-), δ 6,14 (d, 1H, N-CH=CH-N), δ 6,20 (d, 1H, N-CH=CH-N). ^{13}C -NMR (90 MHz, 298 K, acetone- d_6) δ 13,23 (N $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), δ 17,47 (C- CH_3), δ 19,70 (N- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), δ 23,14 (CH- CH_3), δ 31,03 (CH- CH_3), δ 33,70 (N- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), δ 39,59 (N- CH_3), δ 48,08 (N- CH_3 , mpta), δ 49,91 (dd, P- $\text{CH}_2\text{-N}$, mpta), δ 51,49 (N- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), δ 57,63 (d, P- $\text{CH}_2\text{-N-CH}_3$, mpta), δ 69,14 (d, N- $\text{CH}_2\text{-N}$, mpta), δ 88,60 (d, N- $\text{CH}_2\text{-N-CH}_3$, mpta), δ 92,26 (d, CH-CH), δ 103,64 (C- CH_3), δ 106,64 (C-CH(CH_3) $_2$), δ 116,30 (CF_3SO_3), δ 124,58 (d, N-CH=CH-N), δ 167,77 (d, N-C(Ru)-N). ^{31}P -NMR (145 MHz, 298 K, acetone- d_6): δ -21,07 (s, mpta),

δ -143,49 (szeptet, PF_6). ^{19}F -NMR (282 MHz, 298 K, aceton- d_6): δ -72,22 (d, PF_6), δ -78,9086 (CF_3SO_3).

3.2.1.5.1. [mpta](CF_3SO_3) előállítása

A metil-pta-t az irodalomban már leírt [mpta]I-hoz [70] hasonlóan állítottam elő 30 mL foszfor(V)-oxidon szárított $CHCl_3$ -t argon alatt bemértem egy Schlenk-edénybe, hozzáadtam 0,3 g (1,94 mmol) pta-t. Szobahőmérsékleten, lassan kevertetve feloldottam, majd cseppenként hozzáadtam 0,2125 mL (1,94 mmol) metil-triflátot ($CH_3-CF_3SO_3$). Másfél órát szobahőmérsékleten kevertettem az elegyet. A kivált anyagot (mpta-t) Schlenk-szűrőn szűrtem. 0,6010 g narancssárga terméket kaptam, 95 %-os a kitermelés. ^{13}C -, ^{31}P és ^{19}F -NMR spektroszópiás mérésekkel azonosítottam az előállított komplexet: ^{13}C -NMR (90 MHz, 298 K, aceton- d_6): δ 28,93 (heptet, $CF_3SO_3^-$), δ 45,70 (d, P- CH_2 -N), δ 49,25 (N- CH_3), δ 56,09 (d, N- CH_2 -N- CH_3), δ 69,66 (P- CH_2 -N- CH_3), δ 80,72 (N- CH_2 -N). ^{19}F -NMR (282 MHz, 298 K, aceton- d_6): δ -78,95 ($CF_3SO_3^-$). ^{31}P -NMR (145 MHz, 298 K, aceton- d_6): δ -84,52.

3.2.2. Rh(I)-komplexek előállítása

A komplexek mindegyikét Schlenk technikát alkalmazva és általában inert atmoszférában (Ar, N_2) preparáltam és tisztítottam.

3.2.2.1. [$\{RhCl(cod)\}_2$] előállítása

Argon alatt bemértem egy Schlenk-edénybe 2,0 g (7,6 mmol) $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ -t, majd vákuum és argon váltogatásával

oxigénmentesítettem. Közben egy másik Schlenk-edényben 16,65 mL absz. etanolt és 3,35 mL desztillált vizet elegyítettem, majd oxigénmentesítettem. Az etanol-víz elegyet inerten a ródium(III)-ra öntöttem, és argon alatt hozzáadtam 3 mL (24,5 mmol) η^4 -ciklo-1,5-oktadiént. Ezt követően 18 órán át kevertettem az elegyet reflux hőmérsékleten. A reakció végén a reakcióelegyet nagyon gyorsan lehűtöttem jeges vízben. A keletkezett sárga csapadékot inerten Schlenk-szűrővel szűrtem, először 2×2 mL pentánnal, majd metanol-víz elegyével (1:5) mostam, amíg a szűrlet színtelen nem lett. Vákuumban szárítottam. A kitermelés kb. 1,525 g (3,09 mmol) $[\{\text{RhCl}(\text{cod})\}_2]$, (81 %).

3.2.2.2. $[\{\text{Rh}(\text{OH})(\text{cod})\}_2]$ előállítása

Az irodalomban már ismert módon [64] állítottam elő a dimert. Egy Schlenk-edényben 0,075 g (1,34 mmol) KOH-t feloldottam 4,0 mL desztillált vízben majd vákuum és argon váltogatásával oxigénmentesítettem. Egy másik Schlenk-edényben argon alatt 35,0 mL desztillált acetonban feloldottam 0,3205 g (0,65 mmol) $[\{\text{RhCl}(\text{cod})\}_2]$ -t és argon alatt hozzáadtam a KOH-oldatot, majd szoba hőmérsékleten 2 órát kevertettem a citromsárga oldatot. 1/3-ra elpárooltam az oldószert és a maradékhoz hozzáadtam 10 mL desztillált vizet. A kialakult világossárga terméket Schlenk-szűrő segítségével, inerten szűrtem és vákuumban szárítottam. 0,2278 g (0,5 mmol) $[\{\text{Rh}(\text{OH})(\text{cod})\}_2]$ komplexet kaptam, 77 %-os kitermeléssel.

3.2.2.3. $[\text{RhCl}(\text{bmim})(\text{cod})]$ előállítása

20 mL desztillált diklórmétánt argon alatt bemértem egy Schlenk-edénybe, majd 20 percen keresztül argont buborékolttam rajta keresztül.

Hozzáadtam 0,327 g (0,717 mmol) $[\{\text{Rh}(\text{OH})(\text{cod})\}_2]$ -t és 0,25 g (1,434 mmol) $[\text{Hbmim}]\text{Cl}$ -ot, amelyet előzőleg feloldottam 5 mL diklórmetánban. Ezután 6 órán át refluxáltattam. Az eredeti világossárga színű oldat egy kicsit sötétebb lett. Vákuum segítségével elpároltam az oldószert az elegyből. Folyékony N_2 -ben hűtöttem a terméket és 2×5 mL dietil-éterrel mostam. A keletkezett komplex valamelyest oldódik dietil-éterben és ezért mellőztem a többszöri mosást. Termék: 0,4133 g (1,07 mmol) világossárga porszerű anyag, 75%-os kitermelés. A termék tisztaságát ^1H - és ^{13}C -NMR spektroszkópiás módszerrel vizsgáltam. ^1H -NMR (360 MHz, 298 K, CDCl_3): δ 1,08 (t, 3H, $\text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), δ 1,52 (szextet, 2H, $\text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), δ 1,92 (kvintet, 2H, $\text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), δ 2,37–3,40 (m, $-\text{CH}_2-$, cod), δ 4,10 (s, 3H, N-CH_3), δ 4,96 (t, 2H, $\text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), δ 6,92 (s, 2H, $-\text{N-CH=CH-N-}$); ^{13}C -NMR (90 MHz, 298 K, CDCl_3): δ 13,60 ($-\text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), δ 20,04 ($-\text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), δ 28,52, 29,17, 32,51, 32,98, 33,28 (d, $-\text{CH}_2-$, cod), δ 30,80 ($-\text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), δ 37,54 ($\text{CH}_3\text{-N-}$), δ 53,02 ($-\text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), δ 67,66 (d, $-\text{CH=CH-}$, cod), δ 97,77 (d, $=\text{CH-CH}_2-$, cod), δ 120,15 ($-\text{N-CH=CH-N-}$), δ 121,97 ($-\text{NCH=CHN-}$), δ 182,03 (d, NC(Rh)N);

3.2.2.4. $[\text{Rh}(\text{bmim})(\text{cod})(\text{mtppts})]\text{Cl}$ előállítása

Egy Schlenk-edénybe argon alatt bemértem 0,2005 g (0,477 mmol) $[\text{RhCl}(\text{bmim})(\text{cod})]\text{Cl}$ -t, majd feloldottam 20 mL desztillált acetonban. Amikor teljesen feloldódott, inert atmoszféra alatt hozzáadtam 0,2716 g (0,477 mmol) *mtppts*-t. Mivel a *mtppts* csak vízben oldódik, acetonban nem, 3,5 mL oxigénmentesített vizet adtam fokozatosan a rendszerhez. Ahogy feloldódott a ligandum, az oldat színe sötétebb lett. Ezután még 5

percet kevertetem, majd melegítéssel, vákuum segítségével elpároltam az oldószert. Viszkózus anyag maradt az edényben, amit folyékony nitrogénben hűtöttem, s argon alatt 5 mL éter hozzáadásával, néhány perces triturálás után a ragacsos anyag szilárd csapadékká alakult át. Az étert pipettával eltávolítottam, a kis mennyiségű maradék oldószert vákuumban leszívattam, és folyékony nitrogénben újra lehűtöttem. Ezen műveleteket még egyszer megismételtem. Végül 0,2121 g (0,226 mmol) sárga szilárd anyagot kaptam 86%-os kitermeléssel. ESI-TOF MS: m/z 917,021 $[M^+]$ ($M^+=[Rh(bmim)(cod)(mtppts)]^+$); NMR spektroszkópiás adatok: 1H -NMR (360 MHz, 298 K, D_2O): δ 0,75 (t, 3H, $N-CH_2CH_2CH_2CH_3$), δ 1,18 (szextet, 2H, $N-CH_2CH_2CH_2CH_3$), δ 1,39 (kvintet, 2H, $N-CH_2CH_2CH_2CH_3$), δ 2,00–2,43 (m, $-CH_2-$, cod), δ 3,53 (s, 3H, $N-CH_3$), δ 3,96 (t, 2H, $N-CH_2CH_2CH_2CH_3$), δ 6,79 (s, 2H, $-N-CH=CH-N-$), δ 7,2–8,0 (m, aromás $-CH-$, mtppts). ^{13}C -NMR (90 MHz, 298 K, D_2O): δ 13,19 ($N-CH_2CH_2CH_2CH_3$), δ 19,54 ($-N-CH_2CH_2CH_2CH_3$), δ 29,25, 29,66, 29,89, 30,26 (d, $-CH_2-$, cod), δ 31,56 ($-N-CH_2CH_2CH_2CH_3$), δ 37,07 (CH_3-N-), δ 50,32 ($N-CH_2CH_2CH_2CH_3$), δ 94,33, 95,17 ($-CH=CH-$, cod), δ 99,15 (d, $=CH-CH_2-$, cod), δ 121,73 ($-N-CH=CH-N-$), δ 124,36 ($NCH=CHN$), δ 127,98 ($CHCHCH(SO_3^-)$, mtppts), δ 129,80 ($CHCHCHCH(SO_3^-)$, mtppts), δ 131,03 ($CHC(SO_3^-)CH-$), δ 131,73 ($C(P)CHCH$, mtppts), δ 135,16 ($CHCHC(P)$, mtppts), δ 143,52 ($CHC(P)CH$), δ 174,02 (d, $Rh-C(CH)_2$, mtppts). ^{31}P -NMR (145 MHz, 298 K, D_2O): δ 28,73 (d, $Rh-P-(C)_3$, mtppts).

3.2.2.5. $[Rh(bmim)(cod)(pta)](BF_4)$ előállítása

A $[Rh(bmim)(cod)(pta)](BF_4)$ komplexet két módszerrel is sikerült előállítanom. Az első esetben protonálással úgy, hogy egy Schlenk-

edénybe argon alatt bemértem 50 mL desztillált diklórmétánt, és argon alatt hozzáadtam 0,2002 g (0,44 mmol) $[\{\text{Rh}(\text{OH})(\text{cod})\}_2]$ -t és 0,1988 g (0,88 mmol) $[\text{Hbmim}](\text{BF}_4)$ -et. A sárga színű reakcióelegyet 4 órán keresztül reflux hőmérsékleten kevertettem argon áramoltatással. Az oldatot inerten szűrtem, majd a szűrlethez hozzáadtam 0,1374 g (0,88 mmol) pta-t, és az elegyet argon alatt 2 órán át kevertettem reflux hőmérsékleten. Végül újra szűrtem az oldatot ugyanúgy, mint előzőleg, majd vákuummal elpároltam az oldószert és folyékony nitrogénben lehűtöttem és 5 mL éterrel mostam, trituráltam. Ezt néhányszor megismételtem. A kapott szilárd anyag sárga színű, és 0,3320 g termék képződött, 64 %-os kitermeléssel.

A második módszer klorid ion elvonáson alapszik. 0,2 g (0,54 mmol) $[\text{RhCl}(\text{bmim})(\text{cod})]$ -t feloldottam 20 mL vízmentes metanolban, majd hozzáadtam 0,0590 g (0,54 mmol) NaBF_4 -t és szobahőmérsékleten kevertettem 3 órán át. NaCl kiválása volt megfigyelhető. Az oldatot inert atmoszféra alatt szűrtem, majd 0,0854 g (0,54 mmol) pta-t adtam hozzá, és az még 3 órán át kevertettem szobahőmérsékleten. Végül melegítéssel, vákuummal elpároltam az oldószert, a maradék viszkózus anyagot, mint az előzőekben is, folyékony nitrogénben hűtve, dietil-éterrel mostam.

Mindkét módszerrel előállított anyagot NMR spektroszkópiás és tömegspektrometriás módszerrel azonosítottam, és teljesen egyforma eredményeket kaptam. ESI-TOF MS: m/z 506,20 $[\text{M}^+(\text{BF}_4)^-]$, $(\text{M}^+ = [\text{Rh}(\text{bmim})(\text{cod})(\text{pta})]^+)$; NMR spektroszkópiás adatok: ^1H -NMR (360 MHz, 298 K, CDCl_3): δ 1,07 (t, 3H, $\text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), δ 1,54 (szextet, 2H, $\text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), δ 1,8 (kvintet, 2H, $\text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), δ 1,98-2,46 (m, $-\text{CH}_2-$, cod), δ 3,49 (s, 2H, $-\text{CH}-$, cod), δ 4,1 (s, 3H, N-CH_3), δ 4,47 (d, 6H, $\text{P-CH}_2\text{-N}$, pta), δ 4,49 (t, 2H, N-

$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), δ 4,75 (s, 6H, N- CH_2 -N, pta), δ 4,99 (s, 2H, -CH-, cod), δ 7,17 (d, 1H, N-CH=CH-N), δ 7,24 (d, 1H, N-CH=CH-N). ^{13}C -NMR (90 MHz, 298 K, CDCl_3): δ 13,84 (N- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), δ 20,13 (N- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), δ 28,55, 29,22, 30,74, 32,97, (d, - CH_2 -, cod), δ 31,43 (N- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), δ 37,71 (CH_3 -N), δ 50,45 (N- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), δ 67,37 (d, N- CH_2 -N, pta), 68,20, 98,2 (d, -CH=CH-, =CH- CH_2 -, cod), δ 120,88 (d, NCH=CHN), δ 181,79 (d, NC(Rh)N,). ^{31}P -NMR (145 MHz, 298 K, CDCl_3): δ -55,51 (d, Rh-P- CH_2 , pta).

3.3. Kísérleti módszerek, technikák

3.3.1. Karbén komplexek szerkezetazonosítása

Az általam használt és előállított ligandumok és komplexek szerkezetét NMR, IR spektroszkópiás módszerrel, ESI-TOF tömegspektrometriával illetve elemanalízissel határoztam meg.

Az NMR vizsgálatokat (^1H , ^{13}C , és ^{31}P) szobahőmérsékleten, BRUKER DRX 360 illetve BRUKER DRX 300 típusú (^{19}F -NMR) NMR készüléken történtek. A ^{13}C NMR kémiai eltolódásokat a deuterált oldószer jeleihez viszonyítottam, a ^{31}P a H_3PO_4 (85 %) és a ^{19}F pedig a CFCl_3 standard jeleihez viszonyítottam. A tömegspektrometriás méréseket BRUKER micrOTOF-Q ESI-TOF tömegspektrométeren végeztük. Az elemanalíziseket a Szegedi Gyógyszerkémiai Intézet Perkin-Elmer C, H, N, S automata analizátoron készítették.

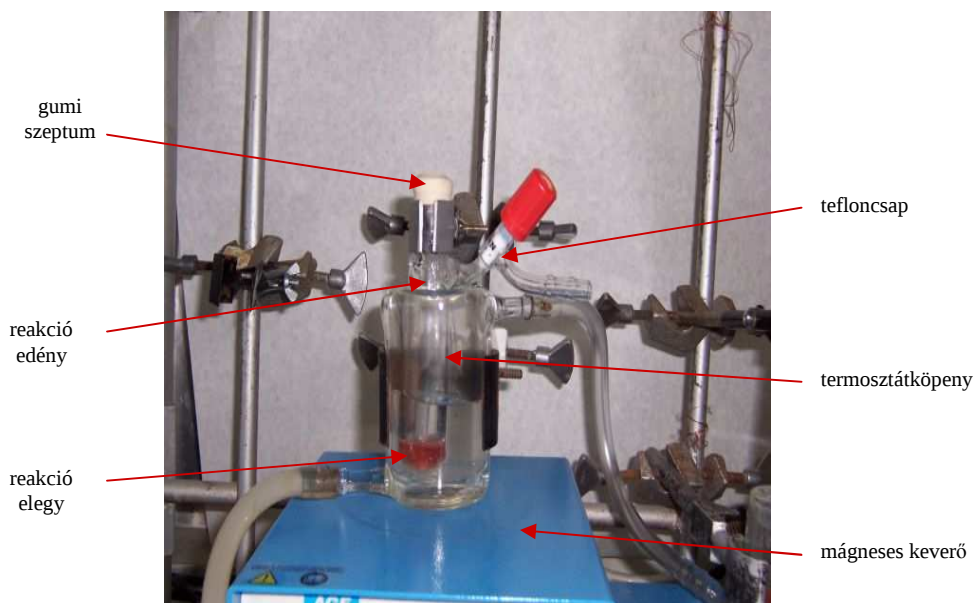
A gázkromatográfiás analízisekhez lángionizációs detektorral ellátott HEWLETT-PACKARD 5890 Series II típusú gázkromatográfot valamint CARBOWAX 30M kapilláris kolonnát használtam.

3.3.2. Allil-alkohol származékok izomerizációja

Az allil-alkoholok izomerizációját Schlenk-edényben víz illetve víz/szerves oldószer kétfázisú rendszerben, inert atmoszféra alatt játszottam le, illetve azoknál a komplexeknél, melyeknél hidrogénre volt szükség az izomerizációs reakció iniciálására 1 bar hidrogéngáz alatt végeztem a kísérleteket.

Egy hosszúkás Schlenk-edénybe bemértem 3 mL megfelelő pH-jú foszfát puffert és vákuum, argon váltakoztatásával mentesítettem az oxigéntől (azokban az esetekben is, amikor a katalizátor nem volt érzékeny a levegőre). Ezután argon áram alatt hozzáadtam kb. 0,01 mmol katalizátort és mikropipetta segítségével kb. 1,0 mmol szubsztrátumot.

A gumiszeptummal lezárt reakcióedényt megfelelő hőmérsékletre előmelegített vízfürdőbe tettem (ami általában 80°C volt) és 90 percen át (illetve a megfelelő reakció időig) kevertettem a reakcióelegyet. Hidrogéngáz alatt végzett reakcióknál a szeptummal lezárt reakcióedényből vákuummal eltávolítottam a reakcióelegy felett levő argon gázt és 1 atm hidrogéngázt töltöttem a helyére.



3.3.1.1. ábra : Schlenk-edény reakció eleggyel, termosztátköpenyben

^1H -NMR spektroszkópiás és gázkromatográfiás (GC) módszerrel vizsgáltam kvantitatívan a kialakult termékeket. A GC vizsgálathoz, illetve az ^1H -NMR vizsgálatoknál a vízzel nem elegyedő szubsztrátumok esetében, kétszer 1 mL kloroformmal extraháltam a termékeket. Az NMR vizsgálatoknál a vízzel elegyedő allil-alkohol származékokat D_2O illetve, a vízzel nem keveredő szubsztrátumok esetén CDCl_3 hozzáadásával vizsgáltam az oldatot. A GC analízishez a mintát Pasteur-pipettában két vattaréteg között levő, vízmentes MgSO_4 -on szűrtem át, hogy megtisztítsam az oldatot a víztől és más szennyeződésektől. A termékeloszlás a GC és az NMR vizsgálatoknál $\pm 2\%$ eltéréssel megegyezik.

A recirkulációs kísérleteknél a reakcióelegyet 1,5 mL hexánnal extraháltam argon alatt szobahőmérsékleten. A vizes oldatot használtam

fel a további reakcióciklusokban úgy, hogy a hexános fázis eltávolítása után 20 percig evakuáltam az oldatot.

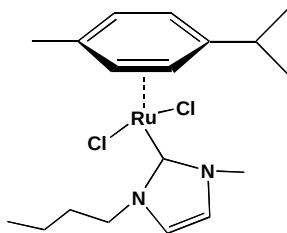
3.3.3. Hidrogén transzfer reakciók

A hidrogén transzfer reakciókat is Schlenk-edényben, zárt rendszerben, inert atmoszféra alatt végeztem. A Schlenk-edénybe argon alatt bemértem 10 mL propan-2-olt, majd rövid ideig evakuáltam. Argon alatt hozzáadtam 1 mmol KOH-t, 0,02 mmol katalizátort és 2 mmol szubsztrátumot, majd gumiszeptummal lezártam a rendszert. A hidrogén donor maga a propan-2-ol volt. Termosztátban, reflux hőmérsékleten kevertettem a reakció elegyet 4 órán keresztül. A reakcióidő lejártá után lehűtöttem az oldatot szobahőmérsékletre. A reakcióelegyből vett mintát egy Pasteur pipettában, rövid szilikagél oszlopon átszűrtem, így az oldatból eltávolította a katalizátort. A szűrletet gázkromatográfiás analízissel vizsgáltam.

4. Eredmények és értékelésük

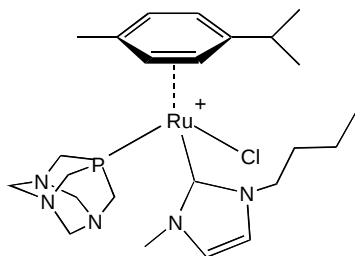
4.1. Ru(II)-N-heterociklusos karbén komplexek

Doktori munkám során az allil-alkohol származékok izomerizálására illetve a hidrogén transzfer reakció katalizálására alkalmas új Ru(II)-N-heterociklusos karbén komplex előállításához kiinduló anyagként az irodalomban már leírt és jól jellemzett $[\text{RuCl}_2(\text{bmim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})]$ (1) (4.1.1. ábra) [20, 62] N-heterociklusos karbén komplexet használtam.



4.1.1. ábra: $[\text{RuCl}_2(\text{bmim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})]$ (1)

A komplex vízben való oldódásakor klorid-disszociáció lép fel, s kétféle kationos komplex képződhet: $[\text{RuCl}(\text{H}_2\text{O})(\text{bmim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})]^+$ illetve $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bmim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})]^{2+}$. A klorid-disszociációnak köszönhetően *in situ* állítható elő a $[\text{RuCl}(\text{bmim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})(\text{pta})]^+$ (2) (4.1.2. ábra) és katalizátorként alkalmazható a reakciók aktiválására.

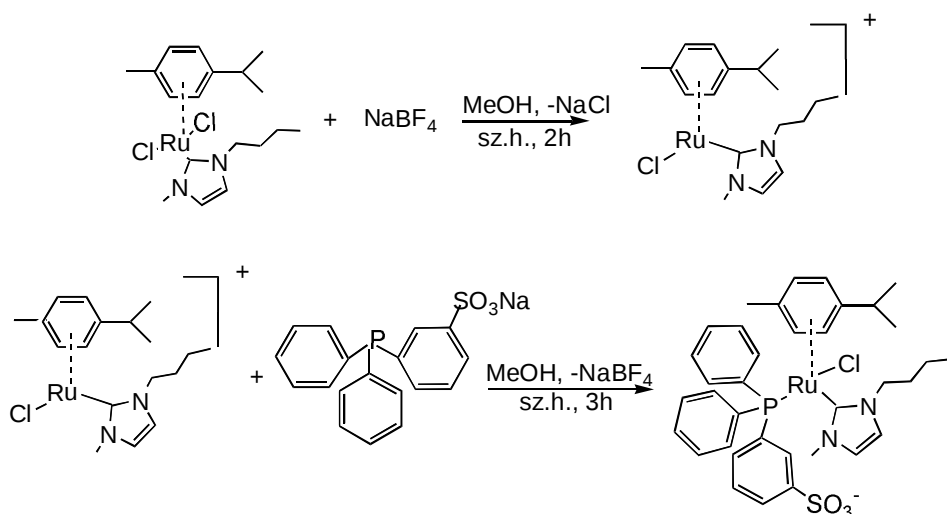


4.1.2. ábra: $[\text{RuCl}(\text{bmim})(\eta^6\text{-p-cimol})(\text{pta})]^+$ (2)

Az **1** komplex disszociációs tulajdonságát kihasználva ligandumcserével foszfintartalmú új Ru(II)-N-heterociklusos karbén komplexeket állítottam elő.

4.1.1. $[\text{RuCl}(\text{bmim})(\eta^6\text{-p-cimol})(\text{mtppps})]$ (**3**) szintézise és azonosítása

A $[\text{RuCl}(\text{bmim})(\eta^6\text{-p-cimol})(\text{mtppps})]$ (a továbbiakban **3**) komplex előállításához az **1**-et vízmentes metanolban feloldva nátrium-tetrafluorboráttal kevertettem, amikor is NaCl vált ki az oldatból. Az oldatot inerten szűrtem, majd mtppps-t adtam az oldathoz, s az elegyet szobahőmérsékleten 3 órán át kevertettem.



4.1.1.1. ábra: $[\text{RuCl}(\text{bmim})(\eta^6\text{-p-cimol})(\text{mtppps})]$ (3) szintézise

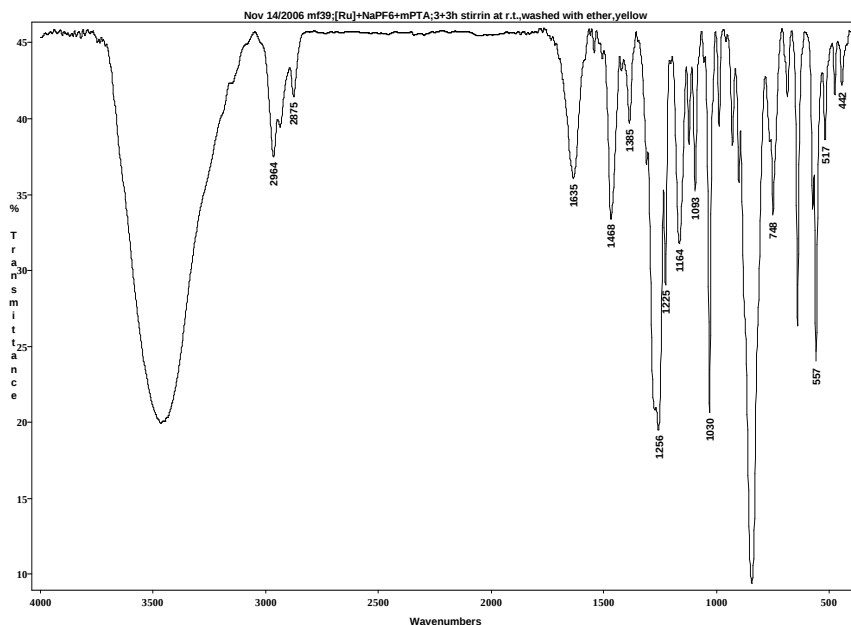
Miután a halvány narancssárga, kationos komplexet tartalmazó metanolos oldathoz hozzáadtam a *mtppps*-t, az oldat színe fokozatosan sötétebb lett. Ez a színváltozás is utalt a foszfin ligandum bekötésére a szabad koordinációs helyet tartalmazó ruténium(II)-ionra.

A kialakult komplex szerkezetét elemanalízis illetve különböző spektroszkópiás vizsgálatok támasztották alá.

Az elemanalízis eredménye arra utal, hogy a *mtppps* ligandum disszociál és negatív töltésű ion képződik. A ruténium atomhoz még egy Cl^- kapcsolódik és semleges $[\text{RuCl}(\text{bmim})(\eta^6\text{-p-cimol})(\text{mtppps})]$ alakul ki.

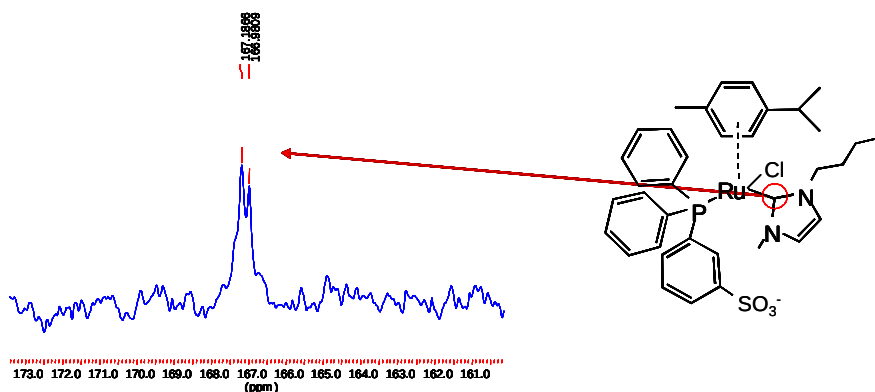
Az infravörös spektroszkópiás méréseket KBr-os technikával végeztem. A kapott spektrumon jól láthatók a monoszulfonált trifenil-foszfin jellegzetes infravörös sávjai: 1220 cm^{-1} , 1200 cm^{-1} , 1092 cm^{-1} . (4.1.1.2. ábra).

4. Eredmények és értékelésük



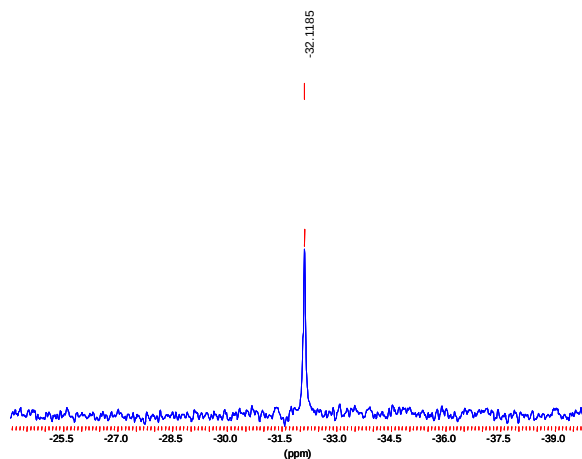
4.1.1.2. ábra: $[\text{RuCl}(\text{bmim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})(\text{mtpms})]$ KBr pasztillában felvett IR spektruma

A deuterált kloroformban felvett ^{13}C -NMR spektrum karbén régiójában egy jel látható ($\delta = 167,08$ ppm). Ez a jel voltaképpen egy dublet, amely a szén-foszfor csatolás miatt jön létre ($J_{\text{C-P}} = 18,63$ Hz) (4.1.1.3. ábra).



4.1.1.3. ábra: $[\text{RuCl}(\text{bmim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})(\text{mtppps})]$ CDCl_3 -ban felvett ^{13}C -NMR spektruma

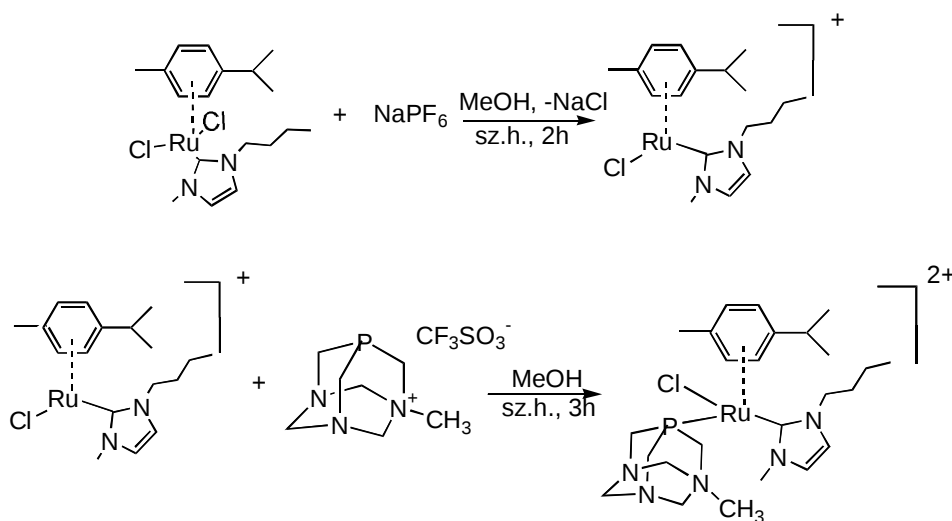
A mtppps foszforatomjára jellemző kémiai eltolódás tartományban ($\delta = -32,12$ ppm-nél) intenzív szinglet jelet detektáltam (4.1.1.4. ábra). Ez a jel a mtppps foszforatomjának a ruténium(II)-ionhoz való kötését mutatja, mert a szabad mtppps jele a ^{31}P -NMR spektrumban -5 ppm körül van (oldószertől függően).



4.1.1.4. ábra.: $[\text{RuCl}(\text{bmim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})(\text{mtppps})]$ CDCl_3 -ban felvett $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektruma

4.1.2. [RuCl(bmim)(η^6 -*p*-cimol)(mpta)](CF₃SO₃)(PF₆) (4) szintézise és azonosítása

A [RuCl(bmim)(η^6 -*p*-cimol)(mpta)]²⁺ kationos komplexet (a továbbiakban **4**) ugyanolyan eljárással állítottam elő, mint a **3**-at (4.1.2.1. ábra). A kiindulási **1** komplexet feloldottam nagy tisztaságú metanolban, s egy ekvivalens mennyiségben adtam hozzá nátrium-sót, ez esetben a NaPF₆-ot. A ruténium ionhoz kapcsolódó egyik klorid NaCl formájában kiválik az oldatból. Szűrés után 1-metil-3,5-diaza-1-azonia-7-foszfatriciklo[3.3.1.1^{3,7}]dekán trifluorometil-szulfonátot (mpta) adtam az elegyhez, majd szobahőmérsékleten 3 órán át kevertettem. A reakciót színváltozás is követte, sötétedett az oldat narancssárga színe.

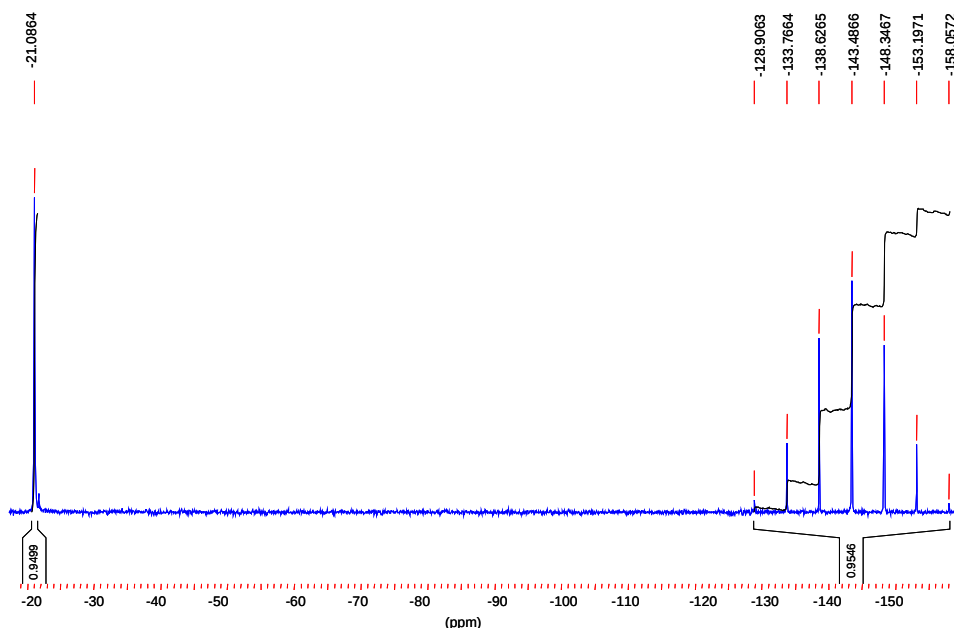


4.1.2.1. ábra: [RuCl(bmim)(η^6 -*p*-cimol)(mpta)](CF₃SO₃)(PF₆) (**4**) szintézise

A kialakult komplex szerkezetét különböző spektroszkópiás módszerekkel vizsgáltam.

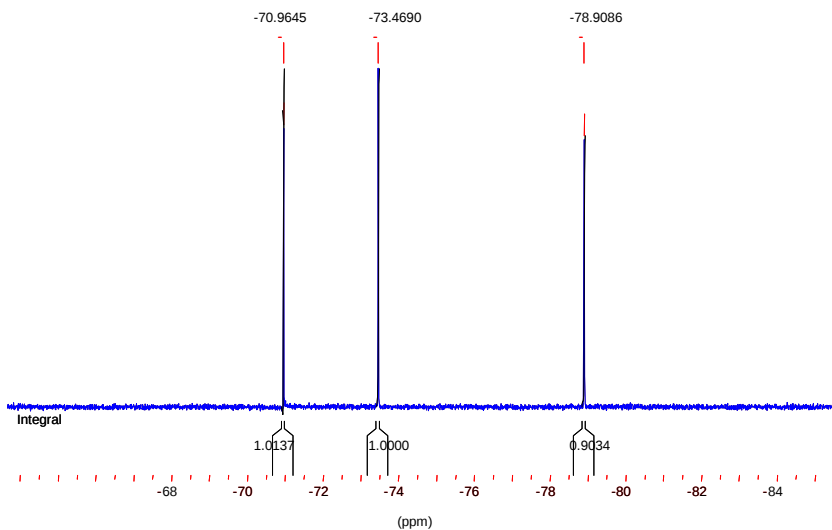
A CDCl₃-ban felvett ³¹P-NMR spektrumban egy szinglet jel látható $\delta = -21,09$ ppm-nél, mely a Ru(II)-hoz kapcsolódott mpta jele, illetve

$\delta = -143,48$ ppm-nél láthatók a PF_6^- anion jelei (szeptet) ($J_{\text{F-P}} = 704,71$ Hz) (4.1.2.2. ábra).



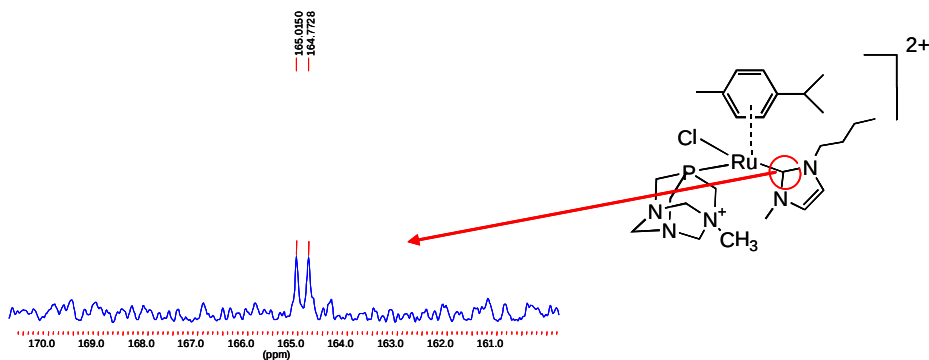
4.1.2.2. ábra: $[\text{RuCl}(\text{bmim})(\eta^6\text{-p-cimol})(\text{mpta})](\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{PF}_6)$ felvett $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektruma

A ^{19}F -NMR spektrumban két jel látható (4.1.2.3. ábra): a PF_6^- fluor jele dublet formájában $\delta = -72,21$ ppm-nél ($J_{\text{P-F}} = 706,27$ Hz) és a mpta anionjának, a CF_3SO_3^- -nak a jele szinglet formájában $\delta = -78,91$ ppm-nél. Az integrálok értéke (2 illetve 1) arra utal, hogy a komplexben azonos mennyiségben van jelen mind a két anion.



4.1.2.3. ábra: $[\text{RuCl}(\text{bmim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})(\text{mpta})](\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{PF}_6)$ felvett ^{19}F -NMR spektruma

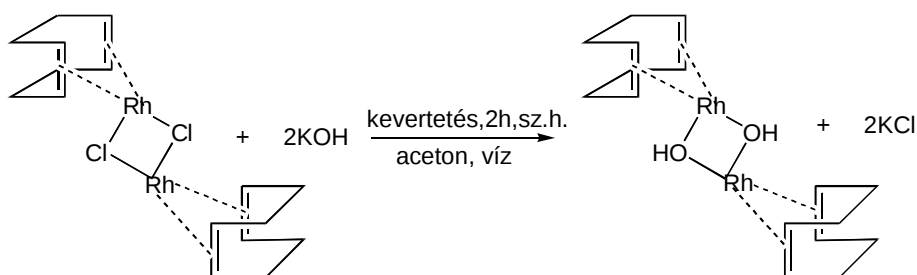
A 4-es karbén atomjának jelét a karbén régióban, $\delta = 164,89$ ppm-nél detektáltam dublet formájában ($J_{\text{C-P}} = 22$ Hz).



4.1.2.4. ábra: $[\text{RuCl}(\text{bmim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})(\text{mpta})]^{2+}$ karbén jelele a ^{13}C -NMR spektrumban

4.2. Rh(I)-N-heterociklusos karbén komplexek

Doktori munkám során arra törekedtem, hogy új N-heterociklusos karbén komplexeket állítsak elő és azokat katalitikus folyamatokban (redox izomerizáció, hidrogén transzfer) alkalmazzam. Így kiindulási anyagként ezekhez a komplexekhez olyan anyagot kerestem, amely alkalmas arra, hogy 1-butil-3-metilimidazólium sóval reagálva karbén komplexet alakítson ki. Erre megfelelő kiindulási anyagnak találtam a $[{\text{RhCl(cod)}}]_2$ dimert (**5**), pontosabban a belőle előállított, az irodalomban már leírt hidroxó-dimert ($[{\text{Rh(OH)(cod)}}]_2$) (**6**).

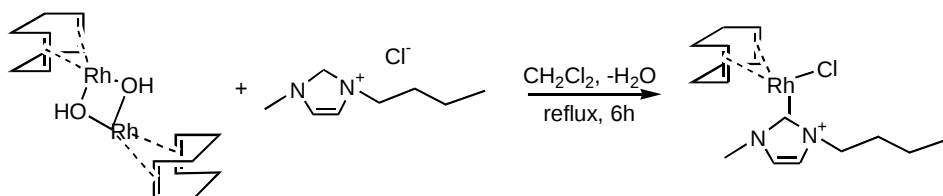


4.2.1. ábra: $[{\text{Rh(OH)(cod)}}]_2$ (**6**) szintézise

Általában az imidazólium sók pK_a értéke 22-24 között van [70, 71], és erős bázis hatására deprotonálódásra képesek. Az **5** esetében az imidazólium só protonálja a $[{\text{Rh}}]\text{-OH}$ csoportot és víz kilépése közben létrejöhet a fém-karbén kötés. Valójában az így kialakuló Rh(I)-NHC-komplex stabilitása adja a folyamat hajtóerejét.

4.2.1. [RhCl(bmim)(cod)] (7) előállítása

A [RhCl(1-butyl-3-metilimidazol-2-ilidén)(η^4 -ciklo-1,5-oktadién)] (7) N-heterociklusos karbén komplexet a 4-es komplex [Hbmim]Cl-dal lejátszódó reakciójával állítottam elő (4.2.1.1. ábra):



4.2.1.1. ábra: [RhCl(bmim)(cod)] (7) szintézise

Ezt a komplexet Park és munkatársai már korábban előállították [{Rh(MeO)(cod)}₂] és [Hbmim]Cl reakciójával, a komplexet hidroszililezési reakciók katalizálására használták [24].

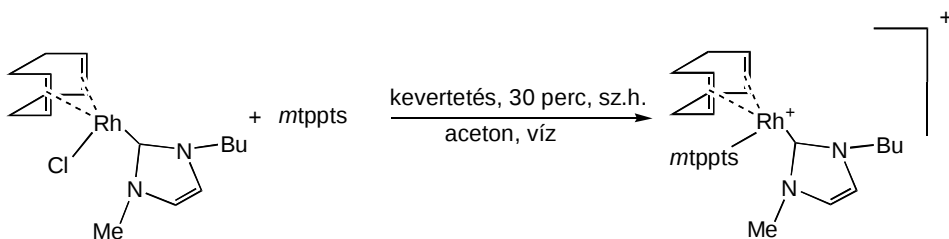
A 7-es komplex nagyon gyengén oldódik vízben, viszont a ródiumon levő klorid ion könnyen disszociál és helyére más ligandum be tud lépni. Ennek köszönhetően ligandum-cserével vízzoldható, foszfintartalmú Rh(I)-N-heterociklusos karbén komplexeket sikerült előállítanom.

4.2.2. [Rh(bmim)(cod)(mtppts)]Cl (8) előállítása és azonosítása

Egy komplex oldékonyságát nagymértékben befolyásolja a ligandum természete. Ennél fogva egy vízzoldható ligandum NHC komplexhez való koordinációjával vízzoldható karbén komplexeket hozhatunk létre. Ilyen ligandum a 3,3',3''-foszfinotribenzolszulfonsav nátrium-sója (mtppts), mely közönséges szerves oldószerekben nem oldódik.

A 7 komplexet inerten feloldottam acetonban és hozzáadtam egy ekvivalens mtppts-t. Mivel a ligandum nem oldódik acetonban, az

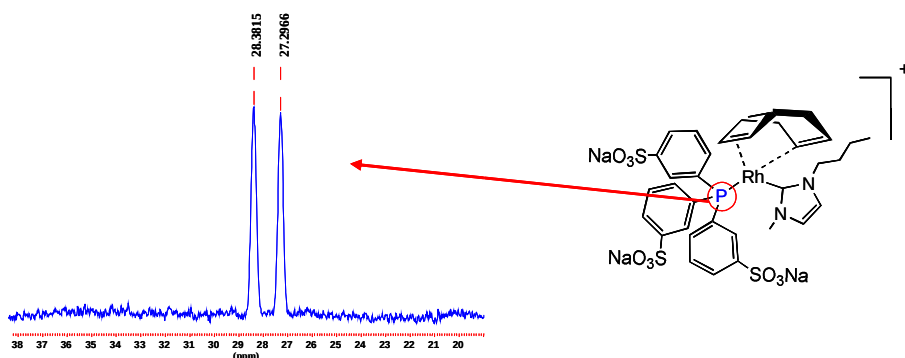
elegyhez cseppenként oxigénmentesített, desztillált vizet adtam mindaddig, míg a ligandum teljesen fel nem oldódott. További 30 perces kevertetés után elpároltam az oldatot és a komplexet folyékony nitrogénben hűtve, dietil-éterrel mostam (szintézis: 4.2.2.1. ábra).



4.2.2.1. ábra : $[\text{Rh}(\text{bmim})(\text{cod})(\text{mtppts})]\text{Cl}$ (**8**) előállítása

Az új komplexet narancssárga por formájában nyertem ki, amely kiválóan oldódik vízben a trifenil-foszfínon *meta* helyzetben levő szulfonáto csoportnak köszönhetően. A komplex szerkezetét NMR spektroszkópiás módszerrel vizsgáltam.

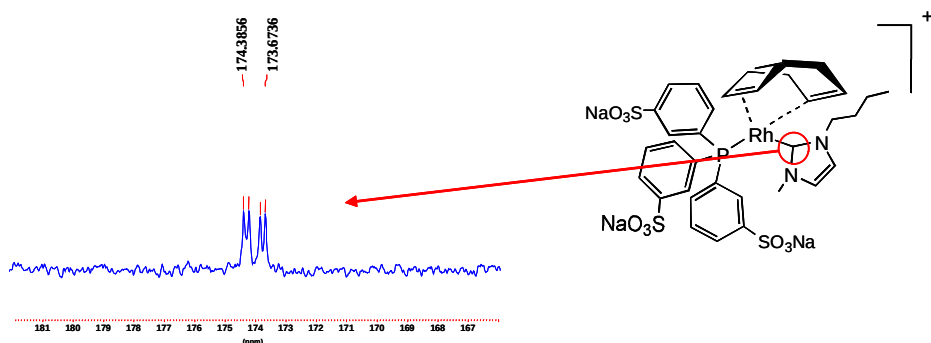
A nehézvízben felvett ^{31}P -NMR spektrumban a *mtppts* kémiai eltolódás tartományában $\delta = 27,84$ ppm-nél a ródium-foszfór csatolás ($J_{\text{Rh-P}} = 158,16$ Hz) miatt dubletet látunk (4.2.2.2. ábra).



4.2.2.2. ábra: $[\text{Rh}(\text{bmim})(\text{cod})(\text{mtppts})]^+$ D_2O -ban felvett ^{31}P -NMR spektruma

A D_2O -ban felvett ^{13}C -NMR spektrumban a karbén kémiai eltolódás tartományában megtalálható a karbén szénatom (N-C-N) megfelelő

rezonancia jele ($\delta = 174,03$ ppm-nél), ami voltaképpen egy dublet dubletje (4.2.2.3. *ábra*), ugyanis a ródium(I) is hasítja a jelet, és emellett szén-foszfor csatolás is jelentkezik ($J_{\text{Rh-C}} = 48,11$ Hz, $J_{\text{C-P}} = 14,24$ Hz).

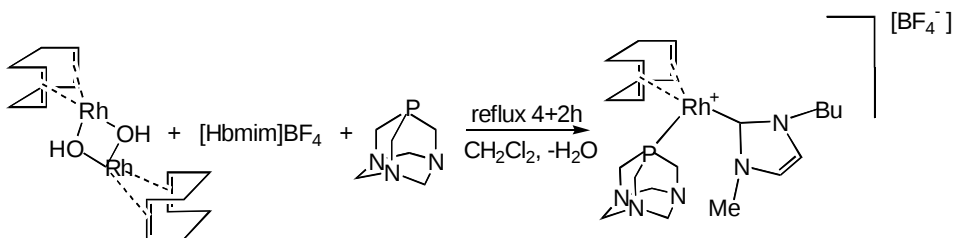


4.2.2.3. *ábra*: $[\text{Rh}(\text{bmim})(\text{cod})(\text{mtppts})]^+$ D_2O -ban felvett ^{13}C -NMR spektrumában látható karbén jel

4.2.3. $[\text{Rh}(\text{bmim})(\text{cod})(\text{pta})](\text{BF}_4)$ (9) előállítása

A **6** komplexből kiindulva pta ligandum hozzáadásával próbáltam előállítani egy újabb vízdoldható N-heterociklusos karbén komplexet.

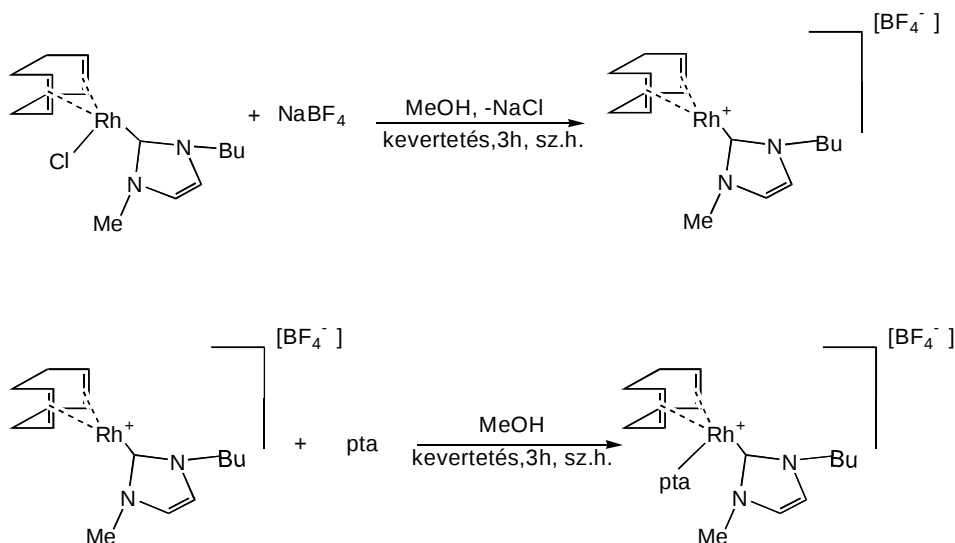
A **9** komplexet két úton is sikerült előállítanom. Az egyik módszer szerint a **6** komplexet 1-butil-3-metilimidazolium tetrafluoroboráttal ($[\text{Hbmim}]\text{BF}_4$) és pta-val refluxáltattam (4.2.3.1. *ábra*).



4.2.3.1. *ábra*: $[\text{Rh}(\text{bmim})(\text{cod})(\text{pta})](\text{BF}_4)$ (9) előállítása $[\text{Hbmim}](\text{BF}_4)$ -el

Ebben az esetben a $[\text{Hbmim}](\text{BF}_4)$ protonálja a $[\text{Rh}]\text{--OH}$ csoportot, ezt víz kilépés követi, majd az imidazólium só karbén szénatoma koordinálódik a ródium-ionhoz és Rh(I)-NHC komplexet hoz létre. A kialakult $[\text{RhL}(\text{bmim})(\text{cod})](\text{BF}_4)$ (L = oldószer) köztitermék az NMR spektroszkópiás mérések alapján nem volt egységes anyag. Így szükséges volt még egy ligandumot hozzáadni az elegyhez, amely koordinálódik a ródiumhoz és stabilis anyag alakul ki. Ez esetben pta ligandumot használtam. További 2 órás forralás után reflux hőmérsékleten elpároltam az oldószert, s a maradék viszkózus anyagot folyékony nitrogénben hűtve dietil-éterrel mostam. Végül narancssárgás por formájában nyertem ki a kationos $[\text{Rh}(\text{bmim})(\text{cod})(\text{pta})]^+$ komplexet, melynek ellenionja az imidazólium só BF_4^- ionja.

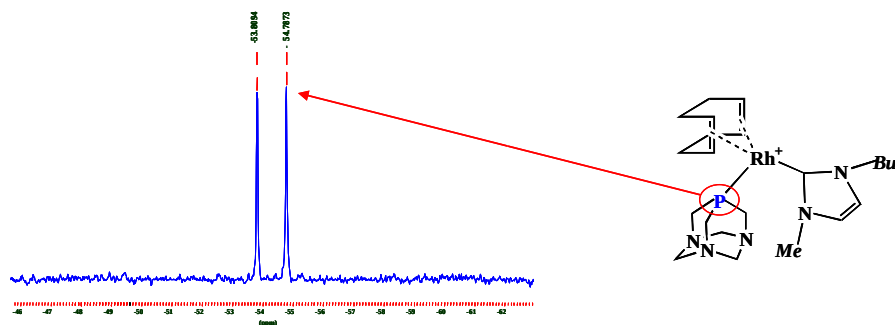
A 9 második előállítási módja a 7 komplex klorid ion elvonásán alapszik. A kiindulási komplexet NaBF_4 -tal kevertettem szobahőmérsékleten, amit NaCl kiválása kísért. Az oldatot szűrtem, majd egy ekvivalens pta-t adtam az oldathoz, és tovább kevertettem szobahőmérsékleten (4.2.3.2. ábra). Ezután melegítéssel elpároltam az oldószert, a maradék viszkózus anyagot, mint az előzőekben is, folyékony nitrogénben hűtve dietil-éterrel mostam.



4.2.3.2. ábra: $[\text{Rh}(\text{bmim})(\text{cod})(\text{pta})](\text{BF}_4)$ (9) előállítása

A két úton előállított komplex szerkezetét NMR spektrumaik alapján hasonlítottam össze és megállapítottam, hogy teljesen egyforma anyagról van szó.

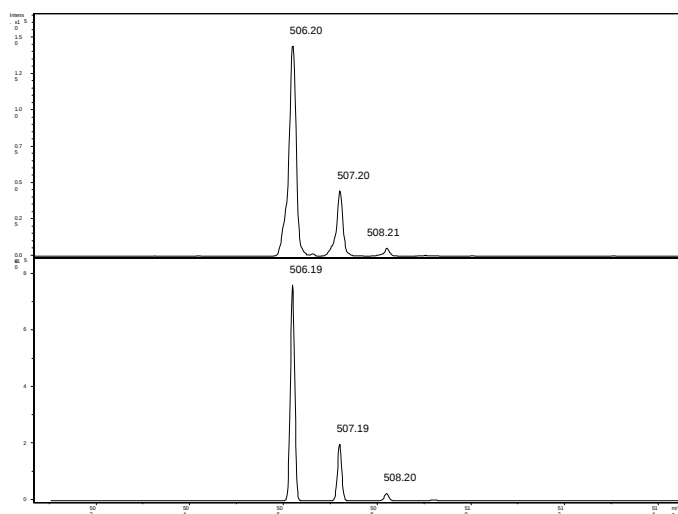
A foszfin ligandum ródium(I)-hoz való kapcsolódását ^{31}P -NMR segítségével állapítottam meg. CDCl_3 -ban felvett spektrumban egy szép dubletet láthatunk (4.2.3.3. ábra) a pta-nak megfelelő kémiai eltolódás tartományában ($\delta = -54,30$ ppm, $J_{\text{Rh-P}} = 141,79$ Hz).



4.2.3.3. ábra: $[\text{Rh}(\text{bmim})(\text{cod})(\text{pta})]^+ ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR jele

A ^{13}C -NMR spektrumban a karbén régióban a foszfin ligandumot tartalmazó, ródium-NHC komplexekre jellemző (mint a **8** komplex esetében) dublet dubletje látható $\delta = 182,07$ ppm-nél ($J_{\text{Rh-C}} = 51,02$ Hz, $J_{\text{C-P}} = 15,17$ Hz).

A **9** komplex azonosításához felvettem a komplex ESI-TOF MS spektrumát, amelyben azonosítottam a külső szférában lévő BF_4^- anion eltávozásával kialakuló $[\text{Rh}(\text{bmim})(\text{cod})(\text{pta})]^+$ (506,199 Da) molekulaion-csúcsokat (4.2.3.4. ábra). A kapott izotóposzlás teljes mértékben megegyezik a szimulációs program által számolt izotóposzlással.



4.2.3.4. ábra: $[\text{Rh}(\text{bmim})(\text{cod})(\text{pta})]^+$ komplex mért (felül) és szimulált (alul) ESI-TOF MS spektruma

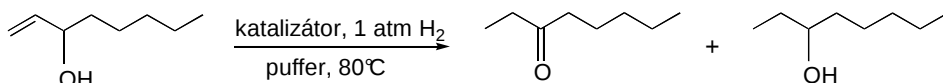
4.3. N-heterociklusos karbén komplexek alkalmazása az allil-alkohol származékok redox izomerizációjának katalízisében

4.3.1. Ru(II)–NHC karbén komplexek alkalmazása redox izomerizációs reakciókban

Munkámat megelőzően már vizsgálták az **1** komplex, azaz a $[\text{RuCl}_2(\text{bmim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})]$ katalitikus tulajdonságait különböző reakciókban, vizes közegben. Az eredmények azt mutatták, hogy a komplex vízben való oldódáskor klorid disszociációval két vízben oldódó kationos részecske jön létre, úgymint a $[\text{RuCl}(\text{H}_2\text{O})(\text{bmim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})]^+$ és a $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bmim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})]^{2+}$. A kialakult kationos komplexek enyhe körülmények között jól katalizálják a különböző olefinek, aldehidek és ketonok hidrogénezését. A prop-1-én-3-ol redox izomerizációjánál megfigyelhető volt a propanal képződése vizes oldatban hidrogénnyomás alatt, vagyis, az allil-alkohol (prop-1-én-3-ol) redox izomerizációval átalakul propanallá. Mivel hidrogéngáz nyomás alatt játszódott le a reakció, hidrogénezési termék is jelen volt a reakcióelegyben (propan-3-ol). A reakció folyamán az izomerizációval egyidejűleg hidrogénezés is történik, de mivel az utóbbi reakció lassú az izomerizáció sebességéhez képest, a reakcióelegyben az izomerizációs termék halmozódik fel. Tehát az **1** komplex elsősorban a redox izomerizációt katalizálja a hidrogénezési reakció mellett [20, 62].

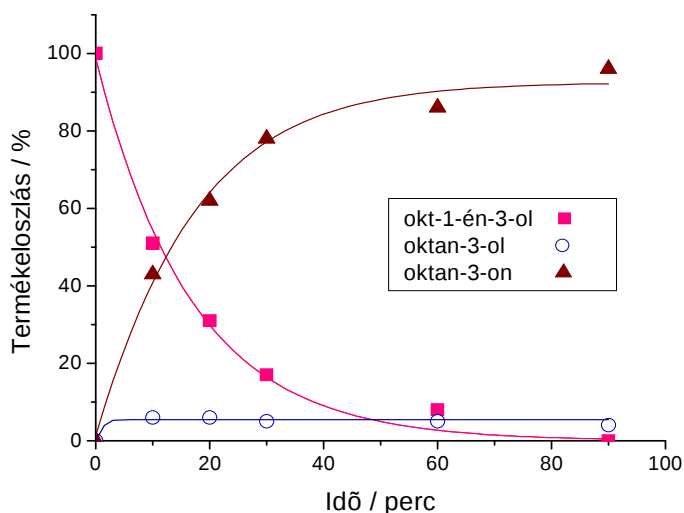
A doktori munkám során vizsgáltam az allil-alkohol származékok redox izomerizációját vizes illetve vizes/szerves kétfázisú rendszerekben az általam előállított Ru(II)-NHC komplexekkel.

Munkám során először egy hosszabb szénláncú, egyszerű allil-alkohol származék, az okt-1-én-3-ol redox izomerizációját vizsgáltam **1-el**. A reakció (4.3.1.1. *ábra*) enyhe körülmény között játszódott le: 80 °C-on, 1 atm nyomású hidrogéngáz alatt, vizes-szerves kétfázisú rendszerben, ahol a szerves fázist maga a szubsztrátum képezte, a vizes fázis pedig valójában 0,1 M-os foszfát puffer (általában pH = 7) volt. 1 órás reakció után 90 %-os összkonverziót kaptam, 81 %-ban képződött izomerizációs termék (oktan-3-on) és mindössze 9 %-ban hidrogénezett (oktan-3-ol). A reakció hidrogén jelenléte nélkül, inert atmoszférában nem játszódott le, vagyis a katalitikusan aktív részecske kialakulásához hidrogénre van szükség.



4.3.1.1. *ábra*: okt-1-én-3-ol hidrogénezése/izomerizálása

Megvizsgáltam, hogy a hidrogénezési/izomerizációs reakció során hogyan változik a reakcióelegy összetétele az idő függvényében (4.3.1.2. *ábra*). A reakcióelegyből különböző időközönként mintát vettem, majd azt kloroformmal extraháltam és az extraktumot gázkromatográfiás módszerrel vizsgáltam. 10 perc után más 43 %-ban izomerizálódott a kiindulási anyag és 6 %-ban képződött belőle hidrogénezett termék.



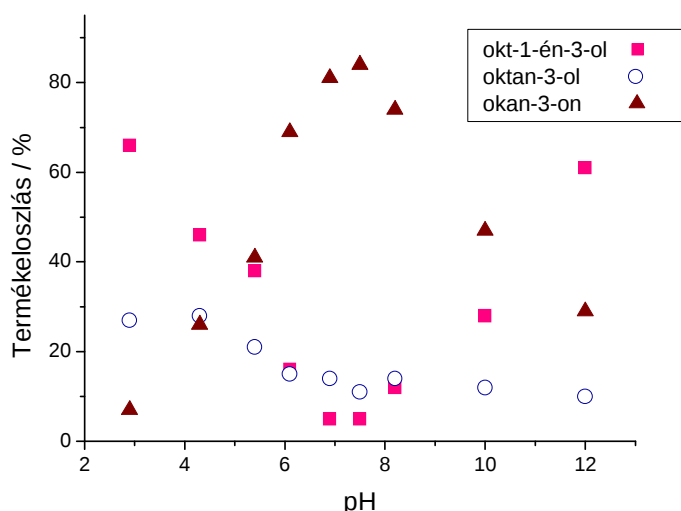
4.3.1.2. ábra: Okt-1-én-3-ol hidrogénezése/izomerizációja az idő függvényében $1,4 \cdot 10^{-5}$ mol **1**, $1,04 \cdot 10^{-3}$ mol szubsztrátum, 3 mL 0,1 M foszfát puffer pH = 6,9, 1 atm H_2 , 80 °C.

1 kiváló szelektivitást mutat a redox izomerizáció irányában, a hidrogénezett termék a reakció során mindvégig mindössze kb. 5 %-ban volt jelen. 90 perc után elfogyott az okt-1-én-3-ol, 96 %-ban oktan-3-onná és 4 %-ban oktan-3-ollá alakult át.

Az **1** korábbi vizsgálatai alapján tudjuk, hogy vizes közegben a klorid ionok disszociálnak, és akva-komplexek jöhetnek létre, mint ahogy azt már az előzőekben leírtam. Ezek az akva-komplexek tovább deprotonálódhatnak és megfelelő hidroxo-komplexek alakulhatnak ki [20, 62]. Emiatt vizsgáltam meg az allil-alkohol származékok redox izomerizációját a pH és a klorid ion koncentráció függvényében.

Az okt-1-én-3-ol konverziója a vizes fázis pH-jának függvényében maximum görbét ad (4.3.1.3. ábra). A reakció pH = 6,9 – 7,5 között volt az izomerizációs termék kialakulására a legszelektívebb (81–84 %-ban képződött az oktan-3-on). Savas oldatokban (pH = 3) viszont legnagyobb

menyiségben oktan-3-ol képződött (27 %), és ezen a pH-n az oktan-3-on csupán 7 %-ban alakult ki. Erősen lúgos pufferben (pH = 12) 29 % illetve 10 %-ban képződött az oktan-3-on és az oktan-3-ol.



4.3.1.3. ábra: Az okt-1-én-3-ol hidrogénezése/izomerizációja a pH függvényében $1,4 \cdot 10^{-5}$ mol **1**, $1,04 \cdot 10^{-3}$ mol szubsztrátum, 3 mL 0,1 M foszfát puffer pH = 6,9, 1 atm H_2 , 80 °C.

Más allil-alkohol származékokat is vizsgáltam ugyanilyen körülmények között olyan pH tartományban, ahol maximális volt a szelektivitás (4.3.1.1. táblázat). Az izomerizáció esetében az óránkénti katalitikus ciklusszám (TOF) értéke (90 perces reakciónál, pH = 6,9) 16 – 65 h^{-1} között változott. De Bellefon és munkatársai kutatási eredményeivel összhangban [66] a szekunder alkoholok gyorsabban léptek reakcióba, mint azok, melyek primer OH-csoportot tartalmaznak. Érdekes módon, ahogyan növekszik a szubsztrátumok vízdékonysága, úgy csökken az összkonverzió. Ez arra utalhat, hogy szubsztrátum inhibíció lép fel, de ezt a jelenséget részletesebben nem vizsgáltam. Mindegyik általam vizsgált allil-alkohol

4. Eredmények és értékelésük

származékkal a legnagyobb konverziót 7-es pH körül értem el. Ez azt mutatja, hogy a termékeloszlás jelentősen függ az oldat pH-jától.

4.3.1.1. táblázat: A pH hatása az allil-alkohol származékok izomerizációjára (I) illetve hidrogénezésére (H)

szubsztrátum	konverzió / %							
	pH = 6,1		pH = 6,9		pH = 7,5		pH = 8,2	
	I	H	I	H	I	H	I	H
okt-1-én-3-ol	69	15	86	14	84	16	74	14
hept-1-én-3-ol	58	38	62	38	75	25	61	39
hex-1-én-3-ol	72	11	89	11	90	10	75	9
pent-1-én-3-ol	37	4	58	4	70	4	18	3
but-1-én-3-ol	37	5	37	5	38	5	38	5
2-metilprop-1-én-3-ol	21	2	22	1	24	3	17	2
prop-1-én-3-ol	18	3	33	13	34	16	13	24

$1,4 \cdot 10^{-5}$ mol **1**, $1,04 \cdot 10^{-3}$ mol szubsztrátum, 3 mL 0,1 M foszfát puffer, 1 atm H₂, 80 °C, 90 perc

Megvizsgáltam a reakcióelegyhez hozzáadott NaCl hatását a reakció összkonverziójára illetve a termékek eloszlásra (4.3.1.2. táblázat). Azt tapasztaltam, hogy a klorid hozzáadásával megnő az összkonverzió és egyidejűleg megnő az izomerizációs termékek aránya is a hidrogénezett termékekhez viszonyítva. Ez teszi a reakciót szintetikusán értékesé.

4. Eredmények és értékelésük

4.3.1.2. táblázat: A NaCl hatása az allil-alkohol származékok izomerizációjára (I)/hidrogénezésére (H)

szubsztrátum	konverzió / %			
	NaCl nélkül		NaCl-al	
	I	H	I	H
okt-1-én-3-ol	86	14	90	10
hept-1-én-3-ol	62	38	89	11
hex-1-én-3-ol	89	11	91	9
pent-1-én-3-ol	58	4	89	11
but-1-én-3-ol	37	5	46	11
2-metilprop-1-én-3-ol	22	1	28	27
prop-1-én-3-ol	33	13	55 (44) ^a (62) ^b	18 (19) ^a (12) ^b

$1,4 \cdot 10^{-5}$ mol **1**, $1,04 \cdot 10^{-3}$ mol szubsztrátum, 3 mL 0,1 M foszfát puffer illetve puffer oldat + 0,2 M NaCl; a) 0,15 M NaCl; b) 0,4 M NaCl, 1 atm H₂, 80 °C, 90 perc

A prop-1-én-3-ol NaCl jelenlétében történő izomerizációja/hidrogénezése során megvizsgáltam, hogyan hat ki a reakcióra a NaCl koncentráció változása. Azt tapasztaltam (4.3.1.2. táblázat), hogy a Cl⁻ mennyiségének a növekedésével nő az összkonverzió és egyben nő a szelektivitás az izomerizáció javára.

Az **1** vizes oldatának korábbi pH-potenciometrikus vizsgálatai [20, 62] azt mutatták, hogy a komplex pH = 6–8 oldatban legnagyobb részt [RuCl(H₂O)(bmim)(η⁶-*p*-cimol)]⁺ és [Ru(H₂O)₂(bmim)(η⁶-*p*-cimol)]²⁺ formában van jelen. Ugyanakkor kis mennyiségben jelen van a [RuCl(OH)(bmim)(η⁶-*p*-cimol)] a komplex hidroxó formája is,. A klorid hozzáadása a reakcióelegyhez az egyensúlyt elmozdítja a [RuCl(H₂O)(bmim)(η⁶-*p*-cimol)]⁺ részecske kialakulásának irányába.

Azonban a reakció pontos mechanizmusa még nem ismert, így nem egyértelmű, hogy mi is történik az elegyben a reakció folyamán.

A kétfázisú reakcióknál lehetőség adódik a katalizátor szubsztrátumtól való elválasztására, illetve újbóli felhasználására. Mivel az általam használt **1** a kétfázisú reakció folyamán mindvégig a vizes fázisban maradt, így megvizsgáltam a katalizátor újrahasznosíthatóságát az okt-1-én-3-ol redox izomerizációja illetve hidrogénezése során. A katalizátort legalább négyszer lehet újra alkalmazni úgy, hogy a konverzió mértéke ne változzék jelentősen (4.3.1.3. táblázat). A hat egymás után következő ciklus katalitikus ciklusszáma összesen 251 volt. Ugyanazon katalizátor-oldat jelentősebb aktivitás csökkenése csak az ötödik ciklusban volt megfigyelhető, amit egy drasztikusabb inaktiválódás követett a hatodik ciklusban. Azt is meg kell jegyezni, hogy a reakciók során képződött oktan-3-ol mennyisége nem változott, 3–5 %-ban volt jelen mindegyik ciklusban.

4.3.1.3. táblázat: Az **1** újrahasznosítása az okt-1-én-3-ol izomerizációjában

ciklus	oktan-3-on / %
1	93
2	91
3	90
4	89
5	83
6	36

$2 \cdot 10^{-5}$ mol katalizátor, $1,04 \cdot 10^{-3}$ mol okt-1-én-3-ol, 4 mL 0,1 M foszfát puffer pH = 6,9, 1 atm H₂, 80 °C, 40 perc

Az **1** izomerizációs reakciókban mutatott kiváló katalitikus aktivitásának feltárása után megvizsgáltam az **1**-ből előállított **2**, **3**, **4** komplex katalitikus viselkedését is ezekben a reakciókban (4.3.1.4. táblázat). A reakció iniciálásához hidrogénre volt szükség, ez alól kivételt képez a **3** komplex, mely argon alatt kiválóan katalizálta az allil-alkohol származékok redox izomerizációját. Például, a hept-1-én-3-olból 92 %-ban képződött heptan-3-on, amikor is a TOF = 92 h⁻¹. A vízóldékony szubsztrátumok közül a 2-metilprop-1-én-3-ol és a prop-1-én-3-ol esetében kaptam jelentősen alacsonyabb konverziót. Ennek az oka abból eredhet, hogy a képződő izomerizációs termék aldehid, míg a többi esetben keton.

Az általam használt komplexek közül összességében a [RuCl(bmim)(η⁶-*p*-cimol)(pta)]⁺-vel értem el a legnagyobb konverziókat. A TOF érték 69–98 h⁻¹ között változott, s elsősorban izomerizációs termékek képződtek (hidrogénezési termék csupán 2–5 %-ban alakult ki a reakció folyamán). Kivétel a 2-metilprop-1-én-3-ol és a prop-1-én-3-olnál esete, ahol nagyobb mennyiségben képződött hidrogénezett termék (13 illetve 37 %), de még mindig az izomerizáció ment végbe nagyobb mértékben. A legalacsonyabb konverziót akkor értem el, amikor a **4** komplexet használtam katalizátorként. Ezeknél a reakcióknál a TOF értéke általában kevesebb, mint 50 h⁻¹ volt. Ahogyan a szubsztrátumokban csökkent a szénatomok száma (rövidült a lánc), úgy csökkent a konverzió is.

4. Eredmények és értékelésük

4.3.1.4. *táblázat*: Az allil-alkoholok konverziója (%) különböző Rh(I)-NHC komplexekkel katalizált hidrogénezési (H)/izomerizációs (I) reakciókban

szubsztrátum	konverzió / %							
	1		2		3*		4	
	I	H	I	H	I	H	I	H
okt-1-én-3-ol	81	9	91	5	90	-	96	4
hept-1-én-3-ol	60	34	86	5	92	-	69	3
hex-1-én-3-ol	88	9	92	3	71	-	28	29
pent-1-én-3-ol	55	4	95	2	68	-	12	12
2-metilprop-1-én-3-ol	20	2	56	13	6	-	7	7
but-1-én-3-ol	34	4	96	2	23	-	12	5
prop-1-én-3-ol	31	6	42	37	8	-	11	5

80°C, 1 h, 3 mL 0,1 M foszfát puffer, pH=7,0, 1 atm H₂, illetve (*) argon, katalizátor = 0,01 mmol, szubsztrátum = 1 mmol;

1=[RuCl₂(bmim)(p-cimol)]; **2**=[RuCl(bmim))(η⁶-p-cimol)(pta)]Cl; **3**=[RuCl(bmim)(η⁶-p-cimol)(mtpms)]; **4**=[RuCl(bmim)(p-cimol)(mpta)](CF₃SO₃)(PF₆);

Az 4.3.1.4. *táblázatban* feltüntetett eredmények jól mutatják, hogy annak ellenére, hogy a legtöbb esetben a reakció iniciálásához szükség volt hidrogénre, mégis az izomerizációs folyamat játszódott le elsősorban. Megvizsgáltam az okt-1-én-3-ol izomerizációját a fent említett katalizátorok jelenlétében abban az esetben is, amikor hidrogénforrásként Na-formiát van jelen a rendszerben, és argon alatt játszódik le a reakció (4.3.1.5. *táblázat*).

4. Eredmények és értékelésük

4.3.1.5. táblázat: Okt-3-én-1-ol izomerizációja Na-formiát felhasználásával

katalizátor	oktan-3-on / %
$[\text{RuCl}_2(\text{bmim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})]$ (1)	97
$[\text{RuCl}(\text{bmim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})(\text{pta})]^+$ (2)	100
$[\text{RuCl}(\text{bmim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})(\text{mtppps})]$ (3)	100
$[\text{RuCl}(\text{bmim})(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})(\text{mpta})]^{2+}$ (4)	83

80 °C, 1 h, pH = 7,0, argon alatt, katalizátor = 0,01 mmol, szubsztrátum = 1 mmol, [HCOONa] = 0,1 mmol

A kapott eredmények azt mutatják, hogy még jobban megy a reakció így, mint hidrogéngáz jelenlétében (kivétel ez alól a **4**, 17 %-kal kevesebb az összkonverzió).

4.3.2. Rh(I)–NHC karbén komplexek alkalmazása redox izomerizációs reakciókban

Az általam használt ródium(I)-komplexek katalitikus tulajdonságát, – a ruténium(II)-komplexekhez hasonlóan – allil-alkoholok redox izomerizációjában vizsgáltam.

Különböző hőmérsékleten tanulmányoztam a **8** katalitikus aktivitását az okt-1-én-3-ol izomerizációjában. A kapott eredményeket a 4.3.2.1. táblázatban ismertetem. Ezekből az látszik, hogy a hőmérséklet növekedésével nő az összkonverzió és egyben az izomerizáció mértéke a hidrogénezéshez képest. Tehát, a **8** is 80°C-on katalizálja legjobban az okt-1-én-3-ol izomerizációját.

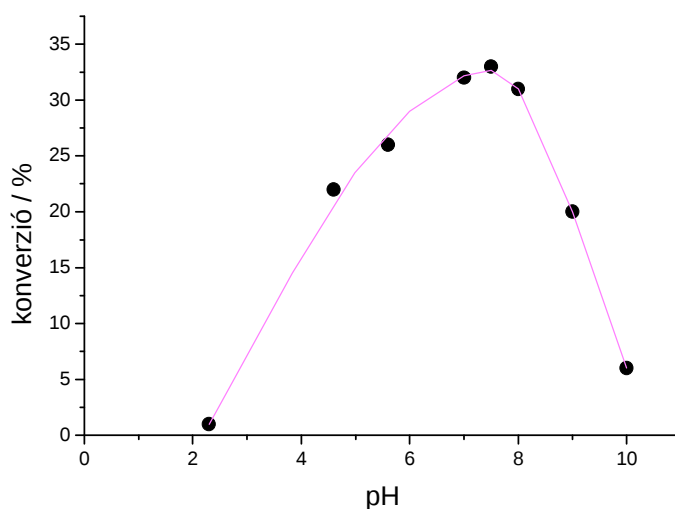
4. Eredmények és értékelésük

4.3.2.1. táblázat: Az okt-1-én-3-ol izomerizációja/hidrogénezése a hőmérséklet függvényében

Hőmérséklet Szubsztrátum	Hőmérséklet			
	60°C	70°C	75°C	80°C
oktan-3-on	5 %	9 %	24 %	49 %
oktan-3-ol	23 %	21 %	42 %	51 %
összkonverzió	28 %	30 %	66 %	100 %

0,01 mmol **8**, 1 mmol okt-1-én-3-ol, 3 mL 0,1 M foszfát puffer, pH = 7,0, 1 h, 1 atm hidrogén

Megvizsgáltam hogyan hat a reakcióelegy pH-jának értéke a 2-metilprop-1-én-3-ol izomerizációjára **9**, mint katalizátor alkalmazásával argon alatt (4.3.2.1. ábra). Mint ahogy az előzőekben a 4.3.1.3. ábrán be-



4.3.2.1. ábra: A 2-metilprop-1-én-3-ol izomerizációja a pH függvényében
1,4·10⁻⁵ mol **9**, 1,0·10⁻³ mol szubsztrátum, 3 mL 0,1 M foszfát puffer, 1 h, Ar alatt, 80 °C

mutatott pH függésnél is, ebben az esetben is egy maximum görbét kaptam (pH = 7,5–8 körüli maximummal). Savasabb illetve lúgosabb oldatban csökken a konverzió, vagyis a 2-metilpropanal (izobutiraldehid) képződése.

A ródium(I)-NHC komplexekkel alacsonyabb hozammal mentek az izomerizációs/hidrogénezési reakciók, mint a ruténium(II)-NHC komplexek esetében (4.3.2.2. táblázat). Ez alól kivételt képez a **9**, e komplex esetében nincs szükség hidrogénre a reakció iniciálásához, argon alatt is mentek a reakciók. Katalizátorként **7** komplexet alkalmazva ugyancsak elvégeztem az okt-1-én-3-ol és a hex-1-én-3-ol izomerizációját hidrogéngáz jelenléte nélkül, argon alatt. Ekkor feleannyi lett az izomerizációs termék hozama (oktan-3-al és hexan-3-al), mint amikor 1 atmoszféra hidrogéngáz nyomás alatt ment a reakció (4.3.2.2. táblázat).

A vízben nem oldódó szubsztrátumok (okt-1-én-3-ol, hept-1-én-3-ol, hex-1-én-3-ol, valamint a pent-1-én-3-ol, mely vízben is és szerves oldószerben is oldódik) **7**-tel katalizált reakciója során elsősorban izomerizációs termékek alakultak ki, míg **8** a hidrogénezést részesítette előnyben. Azonban mindkét említett katalizátor (**7** és **8**) a vízzel elegyedő szubsztrátumok (2-metilprop-1-én-3-ol, but-1-én-3-ol, prop-1-én-3-ol) izomerizációjánál/hidrogénezésénél inkább a hidrogénezési reakciót katalizálta (4.3.2.2. táblázat).

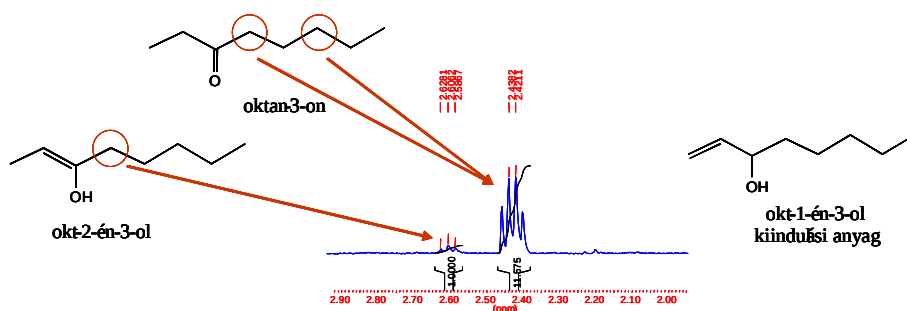
4. Eredmények és értékelésük

4.3.2.2. táblázat: Allil-alkoholok hidrogénezésének/izomerizációjának katalízise különböző Rh(I)-NHC komplexekkel

szubsztrátum	Konverzió / %					
	7		8		9*	
	I	H	I	H	I	H
okt-1-én-3-ol	17 (8)*	1	42	58	17	-
hept-1-én-3-ol	10	1	0	20	36	-
hex-1-én-3-ol	36 (15)*	19	4	29	70	-
pent-1-én-3-ol	3	1	2	22	84	-
2-metilprop-1-én-3-ol	22	26	32	21	32	-
but-1-én-3-ol	19	62	34	66	98	-
prop-1-én-3-ol	43	33	47	53	83	-

80 °C, 1 h, 3 mL 0,1 M foszfát puffer, pH = 7,0, 1 atm H₂, illetve (*) argon, katalizátor = 0.01mmol, szubsztrátum=1 mmol; **7**=[RhCl(bmim)(cod)]; **8**=[Rh(bmim)(cod)(mtppts)]Cl; **9** = [Rh(bmim)(cod)(pta)](BF₄);

A **8**-al katalizált okt-1-én-3-ol izomerizációnál/hidrogénezésnél ¹H-NMR vizsgálattal sikerült azonosítani az okt-2-én-3-ol köztterméket. Ez a termék a redox izomerizáció korábban ismertetett (Irodalmi előzmények című fejezet) mechanizmusának feltételezett köztterméke. Ez az enol a mechanizmus utolsó lépésében karbonillá tautomerizál [31, 33, 36] (4.3.2.2. ábra).



4.3.2.2. ábra: Az okt-2-én-3-ol izomerizációs közttermék ^1H -NMR jele

Ez a közttermék elég kicsi, 2-3 % -os koncentrációban volt jelen a reakcióelegyben, feltételezhetően gyorsan átizomerizál oktan-3-onná. Az alacsony koncentráció miatt volt nehezen detektálható és egyben nem megfigyelhető más reakciók elegyeiben.

Az általam előállított ródium(I)-NHC komplexek – a $[\text{Rh}(\text{bmim})(\text{cod})(\text{pta})](\text{BF}_4)$ kivételével – hidrogéngáz jelenlétében katalizálják az allil-alkohol származékok redox izomerizációját. Az okt-1-én-3-ol esetében megvizsgáltam az izomerizációs reakciókat abban az esetben is, amikor más hidrogénforrás, HCOONa van jelen a rendszerben (4.3.2.3. táblázat). A három komplex közül a $[\text{RhCl}(\text{bmim})(\text{cod})]$ mutat jelentősebb aktivitást ebben a rendszerben (22 %-ban képződött a kiindulási anyagból izomerizációs termék), míg a másik két komplex aktivitása nagyon kicsinek bizonyult.

4. Eredmények és értékelésük

4.3.2.3. táblázat: Okt-3-én-1-ol izomerizációja Na-formiát felhasználásával

katalizátor	oktan-3-on konverziója / %
[RhCl(bmim)(cod)] (7)	22
[Rh(bmim)(cod)(mtppts)]Cl (8)	2
[Rh(bmim)(cod)(pta)](BF ₄) (9)	3

80 °C, 1 h, pH = 7,0, argon alatt, 0,01 mmol katalizátor, 1 mmol szubsztrátum, 0,1 mmol [HCOONa]

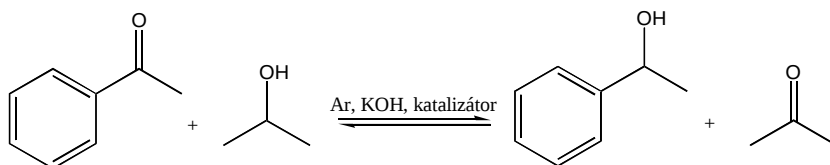
4.4. *N*-heterociklusos karbén komplexek alkalmazása hidrogén-átviteli reakciók katalízisében

Az allil-alkoholok redox izomerizációjának lehetséges mechanizmusai, u.m. a η^3 -allil [30, 37, 38] és az η^3 -oxo-allil mechanizmus [32, 35, 37-40], tartalmaznak egy allil-alkohol dehidrogénezési lépést, amelyet egy hidrid-komplex kialakulása követ. A következő lépésben a hidrid átlép a C=C kötés egyik szénatomjára, és ezzel záródik a katalitikus ciklus. Ez a folyamat lényegében egy belső hidrogén átvitelt. Az általam vizsgált komplexek jó aktivitást mutatnak a redox izomerizációs reakciók katalízisében, így ez indított arra, hogy a komplexek katalitikus aktivitását megvizsgáljam intermolekuláris hidrogén transzfer reakciókban is.

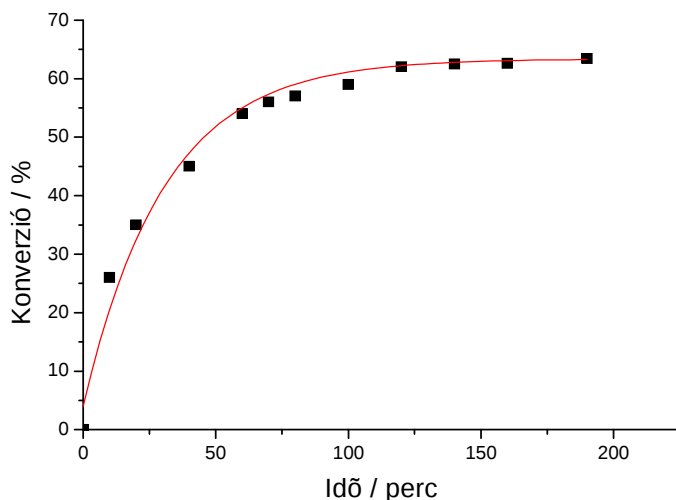
4.4.1. Ru(II)-NHC karbén komplexek alkalmazása hidrogén transzfer reakciókban

Vizsgálataim során legtöbbször propan-2-olt vagy nátrium-formiátot használtam hidrogén donorként lúgos közegben. Szubsztrátumok olyan anyagok voltak, melyek vagy C=C vagy C=O kötést, illetve mindkettőt tartalmazták.

Az 4.4.1.2. ábrán látható az acetofenon transzfer hidrogénezése az idő függvényében **1** katalitikus hatására. Az adott reakciókörülmények között a maximális konverzió 85 % volt ($\text{TON} = 120 \text{ h}^{-1}$).



4.4.1.1. ábra: Az acetofenon transzfer hidrogénezése propan-2-olról



4.4.1.2. ábra: Az acetofenon transzfer hidrogénezése az idő függvényében 80 °C, argon alatt, 0,02 mmol **1**, 2 mmol szubsztrátum, 10 mL propan-2-ol, 1 mmol KOH

4. Eredmények és értékelésük

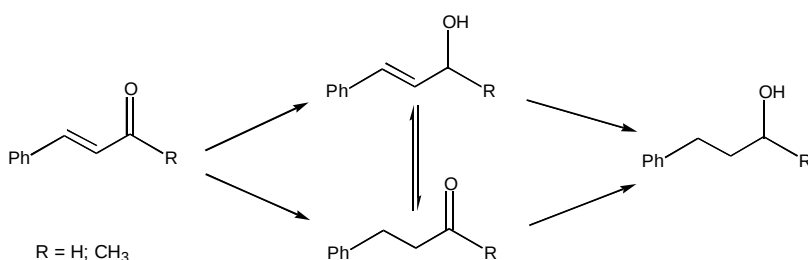
Az acetofenonon kívül hidrogéneztem propan-2-olról történő hidrogén transzferrel más szubsztrátumokat is, az eredményeket a 4.4.1.1. táblázatban tüntettem fel. **1** és **2** igen aktív katalizátornak bizonyult, még a sztérikusan gátoltabb benzofenon esetében is. Más részről viszont a *transz*-stilbén és a ciklohexén nagyon kicsi mértékben hidrogéneződött.

4.4.1.1. táblázat: Termékeloszlás (%) különböző szubsztrátumok propan-2-olról történő hidrogén átviteles redukciójában

szubsztrátum	termék(ek)	Katalizátor			
		1	2	3	4
acetofenon	2-feniletan-1-ol	95	96	93	90
benzofenon	difenilmetanol	98	97	82	77
<i>transz</i> -4-fenilbut-3-én-2-on (benzilidénaceton)	4-fenilbut-3-én-2-ol	0	0	2	0
	4-fenilbutan-2-on	17	77	47	58
	4-fenilbutan-2-ol	82	23	51	29
<i>transz</i> -fahéjaldehid	fahéjalkohol	17	2	5	0
	3-fenilpropanal	39	64	91	96
	3-fenilpropan-1-ol	2	2	4	1
<i>transz</i> -stilbén	1,2-difeniletán	7	7	3	9
ciklohexén	ciklohexán	4	1	8	20

80 °C, 4 h, 1 mmol KOH, 10 mL propan-2-ol, 0,02 mmol katalizátor, 2 mmol szubsztrátum, Ar alatt

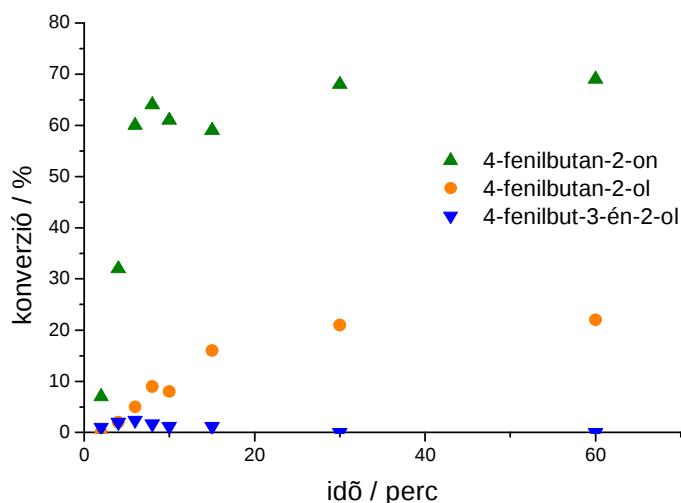
A benzilidénaceton és a *transz*-fahéjaldehid lehetséges hidrogénezési termékei a 4.4.1.3. ábrán láthatóak. Mindkét katalizátor esetében a telítetlen ketonok transzfer hidrogénezése 100 %-os konverzióval játszódott le, azonban a két katalizátor egymástól eltérő szelektivitást mutatott. Az **1**-el a fő termék (82 %) telített alkohol volt (4-fenilbutan-2-ol), a **2**-el pedig főleg telített keton képződött (4-fenilbutan-2-on). Viszont a *transz*-fahéjaldehid hidrogénezésénél az **1** kevésbé aktívnak bizonyult, mint a **2**. Mindemellett mindkét komplexszel telített aldehid képződött, mint fő termék.



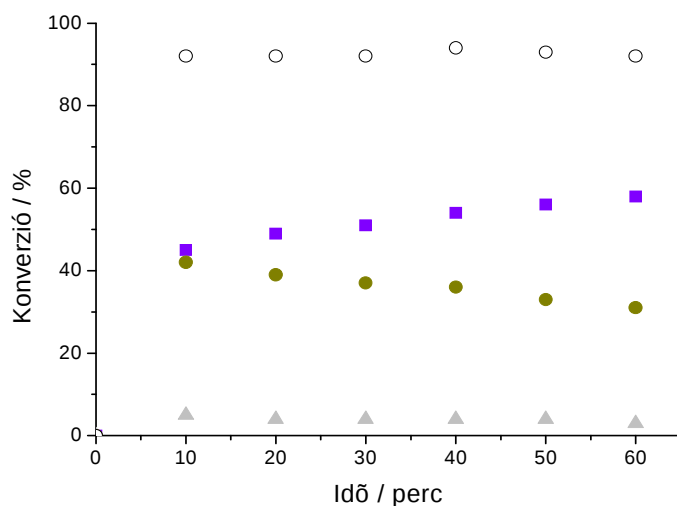
4.4.1.3. ábra: A *transz*-fahéjaldehid (R=H) és a benzilidénaceton (R=CH₃) transzfer hidrogénezésének lehetséges termékei

A *transz*-4-fenilbut-3-én-2-on katalitikus transzfer hidrogénezése propan-2-olról az **1** katalizátorral nagyon gyors reakció. Relatíve alacsony [szubsztrátum]/[katalizátor] aránynál ($[sz]/[k] \leq 100$) néhány perc alatt lejátszódott a hidrogén transzfer folyamat és csupán a 4-fenilbutan-2-on köztitermék 4-fenilbutan-2-ollá történő hidrogénezése volt időben követhető. Viszont nagyobb szubsztrátum feleslegnél (400-szoros) a telítetlen alkohol köztitermék (4-fenilbut-3-én-2-ol) is detektálható volt a reakció első néhány percében (4.4.1.4. ábra). Ilyen körülmények között a *transz*-4-fenilbut-3-én-2-on transzfer hidrogénezése 30 perc alatt végbement és a katalizátor 704 h⁻¹ TOF értéket adott.

4. Eredmények és értékelésük



4.4.1.4. ábra: A *transz*-4-fenilbut-3-én-2-on transzfer hidrogénezése **1** katalizátorral, 400-szoros szubsztrátum feleslegben
0,01 mmol **1**, 4 mmol szubsztrátum, 2 mmol KOH, 10 mL propan-2-ol, 80°C, Ar alatt

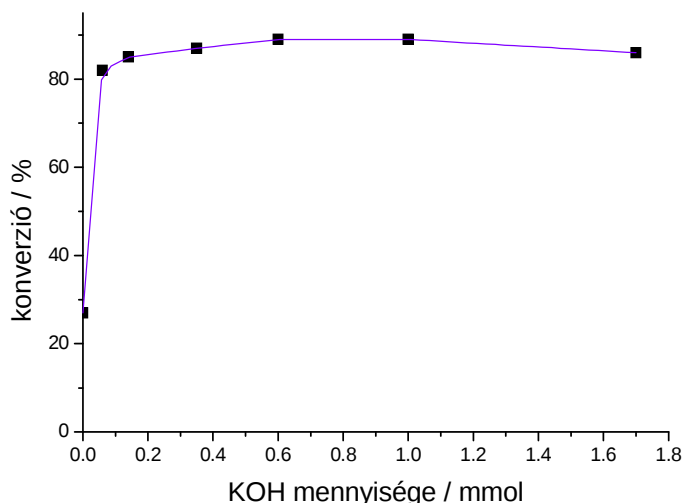


4.4.1.5. ábra: A *transz*-fahéjaldehid transzfer hidrogénezése propan-2-olról az idő függvényében
○ – összkonverzió, ■ – 3-fenilpropanal, ● – fahéjalkohol, ▲ – 3-fenilpropan-1-ol
0,01 mmol **1**, 2,0 mmol szubsztrátum, 10 mL propan-2-ol, 1 mmol KOH, 80 °C.

A *transz*-fahéjaldehid **1**-el katalizált transzfer hidrogénezése egyéni sajátosságokat mutatott (4.4.1.5. *ábra*). A reakció első 10 percében a szubsztrátum teljes konverziója 93 % volt ($\text{TOF} = 1116 \text{ h}^{-1}$), és lényegesen nem változott a következő 50 percben. Az első tíz percben képződött termék (fahéjalkohol) telítetialdehiddé (3-fenilpropanal) alakul át. Ez a katalizátor aktivitására utal a redox izomerizációs (belső hidrogén transzfer) folyamatokban (amit már korábbi munkám során leírtam). Külön kísérletben is igazoltam, hogy a reakció során képződött fahéjalkohol 1 óra alatt csupán 16 %-ban hidrogéneződik meg hidrogén transzferrel, ami során 8 %-ban képződik telített termék (3-fenilpropan-1-ol), 2 %-ban izomerizációs termék (3-fenilpropanal) és 6 %-ban képződik fahéjaldehid.

A 4.4.1.5. *ábrán* bemutatott eredmények alapján arra következtettem, hogy a reakció nagyon gyors első fázisában a fahéjalkohol és a dihidrofahéjaldehid egymástól függetlenül képződnek körülbelül egyforma sebességgel (10 perc reakcióidő után 43 % illetve 45 %-ban voltak jelen). A képződött fahéjalkohol redox izomerizációval átalakul 3-fenilpropanallá.

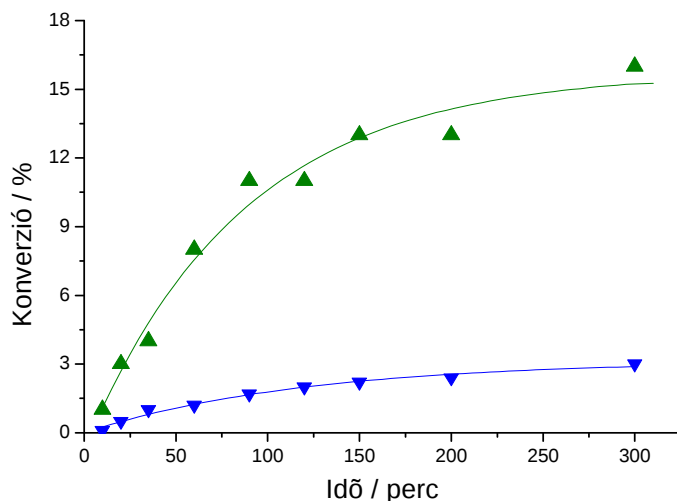
Az acetofenon esetében megvizsgáltam, hogyan hat a propan-2-olról történő hidrogén transzferre a bázisként használt KOH mennyiségének a változása. Az eredmények a 4.4.1.6. *ábrán* láthatók. KOH jelenléte nélkül is megy alacsony konverzióval a reakció (27 %), viszont már egészen kevés bázis jelenléte (0,06 mmol, $\text{KOH/Ru(II)} = 6$) is nagymértékben megnöveli a képződött 2-feniletan-1-ol mennyiségét (82 %). Nagyobb KOH koncentrációnál a konverzió lényegében nem nőtt tovább.



4.4.1.6. ábra: Az acetofenon transzfer hidrogénezése KOH mennyiségének függvényében
0,01 mmol **1**, 2 mmol szubsztrátum, 10 mL propan-2-ol, 80 °C, Ar alatt

Mivel az **1** jól oldódik vízben, ezt a tulajdonságát kihasználva megvizsgáltam az általa katalizált hidrogén transzfer reakciót vizes közegben. *transz*-4-Fenilbut-3-én-2-ont hidrogéneztem Na-formiát (hidrogén donor) vizes oldatában. A reakció hőmérsékletén (80 °C) a szubsztrátum megolvad és kétfázisú rendszer alakul ki. A 4.4.1.7. ábrán látható, hogy az adott reakciókörülmények között lassú katalitikus reakcióról beszélhetünk (TOF = 18 h⁻¹), ahol a fő termék a 4-fenilbutan-2-on, és kis mennyiségben képződik még telítetlen alkohol is.

A 4.4.1.7. ábrán látható szelektivitás ellenkezője annak, mely propan-2-ol/KOH rendszerben volt megfigyelhető ugyanezen katalizátor jelenlétében (4.4.1.1. táblázat). A termékek és az el nem reagált szubsztrátum extrakcióval könnyen elválaszthatók a katalizátortól, mely a vizes fázisban van, azonban a katalizátor újrahasznosítási lehetőségének tanulmányozása ebben a reakcióban további vizsgálatokat igényel.



4.4.1.7. ábra: A *transz*-4-fenilbut-3-én-2-on transzfer hidrogénezése Na-formiátról 4-fenilbutan-2-onná az idő függvényében;

▲ = 4-fenilbutan-2-on, ▼ = 4-fenilbut-3-en-2-ol

0,01 mmol **1**, 2 mmol szubsztrátum, 1 mmol [HCOONa], 3 mL 0,1 M foszfát puffer (pH=7), 80°C, Ar alatt

4.4.2. Rh(I)-NHC karbén komplexek alkalmazása hidrogénátviteli reakciókban

Az előállított ródium(I)-komplexeket is alkalmaztam az előző fejezetben leírt reakciók példájára a ketonok és az aldehidek transzfer hidrogénezésére. A hidrogén transzfer reakciók eredményeit a 4.4.2.1. táblázatban tüntettem fel. A ruténium(II)-NHC és a ródium(I)-NHC karbén komplexekkel katalizált reakciók közötti lényegesebb különbség az, hogy a Ru(II)-komplexek elsősorban a C=O kötés redukcióját, míg a Rh(I)-komplexek a C=C kötés redukcióját katalizálják.

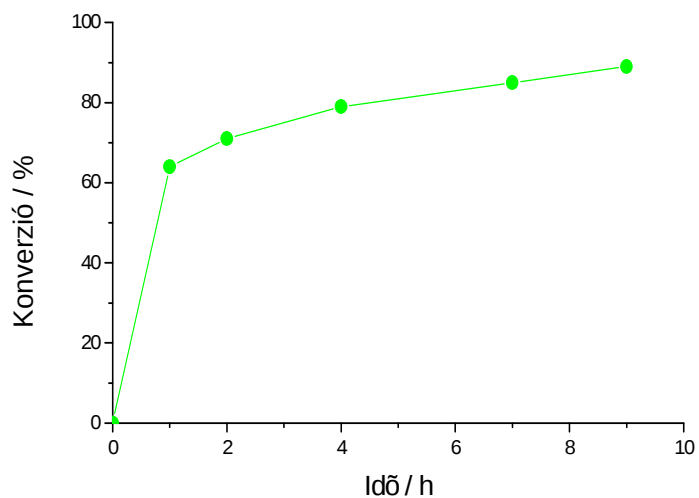
4. Eredmények és értékelésük

4.4.2.1. táblázat: Különböző szubsztrátumok redukciós termékeloszlása (%) hidrogén transzferrel propan-2-olról

szubsztrátum	termék(ek)	katalizátor		
		7	8	9
acetofenon	2-feniletan-1-ol	41	50	53
benzofenon	difenilmetanol	76	73	98
<i>transz</i> -4-fenilbut-3-én-2-on (benzilidénaceton)	4-fenilbut-3-en-2-ol	0	0	0
	4-fenilbutan-2-on	63	82	83
	4-fenilbutan-2-ol	37	20	17
<i>transz</i> -fahéjaldehid	fahéjalkohol	1	12	13
	3-fenilpropanal	43	82	85
	3-fenilproan-1-ol	38	0	0
<i>transz</i> -stilbén	1,2-difeniletán	74	29	54
ciklohexén	ciklohexán	13	36	39

80 °C, 4 óra, 1 mmol KOH, 10 mL propan-2-ol, 0,02 mmol katalizátor, 2 mmol szubsztrátum, Ar alatt

A **7**, **8**, és a **9** komplex jól katalizálja a *transz*-stilbén és a ciklohexén redukcióját ellentétben a Ru(II)-NHC karbén komplexekkel. A *transz*-stilbén transzfer hidrogénezését az idő függvényében a 4.4.2.1. ábrán mutatom be. A reakció gyors első szakasszal indul, 1 óra után 64 %-os konverziót kaptam (TOF = 64 h⁻¹). Ezt követően tovább növekszik a konverzió és 9 órás reakció után 89 %-ban képződött 1,2-difeniletán.



4.4.2.1. ábra: A *transz*-stilbén transzfer hidrogénezése propan-2-olról **9**-el
80 °C, 1 mmol KOH, 10 mL propan-2-ol, 0,02 mmol katalizátor, 2 mmol szubsztrátum,
Ar alatt

5. Összefoglaló

A platina csoportba tartozó fémek N-heterociklusos (NHC) karbén komplexei kiváló katalitikus tulajdonságokkal rendelkeznek, főleg hidrogénezési, hidrogén átviteli, olefin metatézis és C-C csatolási folyamatokban. A doktori munkám során új vízzoldható Ru(II)- és Rh(I)-N-heterociklusos karbén komplexeket állítottam elő: [RuCl(bmim)(η^6 -*p*-cimol)(mtppps)] (**3**), [RuCl(bmim)(η^6 -*p*-cimol)(mpta)](CF₃SO₃)(PF₆) (**4**), [Rh(bmim)(cod)(mtppts)] (**8**) és [Rh(bmim)(cod)(pta)](BF₄) (**9**).

Az új Ru(II)-NHC komplexeket [RuCl₂(bmim)(η^6 -*p*-cimol)]-ből (**1**) kiindulva Cl⁻ elvonással és foszfin ligandum hozzáadásával állítottam elő. Az Rh(I)-NHC karbén komplexek előállításához kiinduló anyagként [{Rh(OH)(cod)}₂]-t (**5**) és [RhCl(bmim)(cod)]-t (**6**) használtam. Az **5** és a **6** az már korábban ismert komplex. A [RhCl(bmim)(cod)]-t sikerült (**6**) egy új módszerrel előállítanom az **5** protonálásával [Hbmim]Cl-al. A [Rh(bmim)(cod)(mtppts)] (**8**) vízzoldható komplexet a **6** és a mtppts reakciójával állítottam elő desztillált acetonban. A [Rh(bmim)(cod)(pta)](BF₄) (**9**) komplexet két módszerrel is sikerült előállítanom: 1) az **5** protonálásával [Hbmim](BF₄) segítségével és pta hozzáadásával; 2) Cl⁻ elvonással **6**-ból NaBF₄ segítségével, majd pta ligandum hozzáadásával.

Az általam előállított komplexek (**1–9**) katalitikus tulajdonságait allil-alkoholok redox izomerizációjában és hidrogén transzfer reakciókban vizsgáltam.

Megvizsgáltam az okt-1-én-3-ol **1**-el katalizált redox izomerizációjának idő és pH-függését. A kapott eredmények alapján megállapítottam, hogy az **1** kiváló szelektivitással katalizálja a reakciót 1 atm hidrogéngáz jelenlétében. 0,1 M foszfát puffer oldatban, 80 °C-on, 90 perc alatt a szelektivitás maximuma (86 % oktan-3-on és 14 % oktan-3-ol) pH = 6,9–7,5 között volt. Más allil-alkoholok izomerizációjánál is pH = 7 körül kaptam a maximális konverziót.

Hét allil-alkohol **1**-el katalizált izomerizációja során vizsgáltam a reakcióelegyhez hozzáadott NaCl hatását a reakció összkonverziójára, illetve a termékeloszlásra. Azt tapasztaltam, hogy klorid hozzáadásával megnő az összkonverzió. Ugyanakkor a Cl⁻ koncentráció növekedésével a reakcióelegyben nő a szelektivitás is az izomerizáció javára.

A kétfázisú redox izomerizációk során a katalizátor mindvégig a vizes fázisban maradt. Ezt figyelembe véve megvizsgáltam az okt-1-én-3-ol izomerizációjában/hidrogénezésében **1** ismételt felhasználásának lehetőségét. Az eredmények azt mutatták, hogy a katalizátor legalább négyszer alkalmazható újra úgy, hogy a konverzió értéke nem változik jelentősen.

Megállapítottam, hogy az **1**-en kívül a [RuCl(bmim)(η⁶-*p*-cimol)(pta)]⁺ (**2**), **3**, és a **4** is jól katalizálja az allil-alkoholok redox izomerizációját. A komplexek közül a legjobb konverziót a **2** adta. 1 atm H₂ jelenlétében, 3 mL 0,1 M foszfát puffer oldatban (pH = 7,0), 80 °C-on, 1 óra alatt, 0,01 mmol katalizátor katalizálta a 1 mmol hept-1-én-3-olt (standard reakciókörülmény) 92 %-os izomerizációját és 3 %-os hidrogénezését egyidejűleg.

A Ru(II)-komplexek, – a **3**-at kivéve – csupán hidrogéngáz jelenlétében bizonyultak aktívnak. Az okt-1-én-3-ol izomerizációjában

megvizsgáltam, hogy van-e számottevő különbség az izomerizációban, ha a reakció iniciálásához hidrogéngázt illetve más hidrogénforrást, pl. a Na-formiátot alkalmaztam. A kapott eredmények az mutatják, hogy Na-formiát alkalmazásával még jobban mennek a reakciók, mint H_2 jelenlétében, pl. az okt-1-én-3-ol izomerizációjánál **1**-el H_2 jelenlétében a $TOF = 89\ h^{-1}$, míg Na-formiát oldatban $97\ h^{-1}$.

Az általam előállított **7**, **8** és **9** Rh(I)-NHC karbén komplexek katalitikus tulajdonságát is megvizsgáltam az allil-alkoholok redox izomerizációjában. **7** és **8** katalitikus aktiválásához a reakcióban hidrogéngázra van szükség, míg a **9** inert atmoszféra alatt is katalizálja az izomerizációt. Megvizsgáltam az okt-1-én-3-ol **8**-al katalizált izomerizációját/hidrogénezését a hőmérséklet függvényében. Az eredmények alapján $80\ ^\circ C$ -on a legaktívabb a katalizátor. A **9**-el katalizált 2-metilprop-1-én-3-ol izomerizációjának pH-függésénél hasonló eredményeket kaptam, mint a Ru(II)-NHC komplexeknél, $pH = 7-8$ közötti puffer oldatban volt a maximális konverziót. Viszont a Rh(I)-NHC komplexekkel katalizált izomerizációs reakciók alacsonyabb hozammal mentek ($TOF = 17-18\ h^{-1}$ illetve kevesebb, mint $50\ h^{-1}$), mint a Ru(II)-NHC komplexek esetében ($TOF = 90-100\ h^{-1}$, az okt-1-én-3-ol esetében).

Az okt-1-én-3-ol **8**-al katalizált izomerizációjánál/hidrogénezésénél a reakcióelegyben 1H -NMR vizsgálattal sikerült azonosítani az okt-2-én-3-ol köztiterméket. Ez az enol az allil-alkoholok redox izomerizációjának irodalomban javasolt mechanizmusában az egyik feltételezett köztitermék.

Mivel **9** kivételével a többi Rh(I)-NHC karbén komplex aktivitásához az izomerizációs folyamatokban H_2 -re van szükség, megvizsgáltam, hogy

molekuláris hidrogén helyett alkalmazható-e más hidrogénforrás. Az okt-1-én-3-olt izomerizáltam Na-formiát-oldatban. A három ródium-komplex közül, csupán a $[\text{RhCl}(\text{bmim})(\text{cod})]$ (7) alkalmazásánál kaptam jelentősebb konverziót (22 %), míg a **8** és a **9** mindössze 2–3 %-ban katalizálta a reakciót.

A komplexek katalitikus tulajdonságait nem csupán intramolekuláris hidrogén átviteli reakciókban (allil-alkoholok redox izomerizációja) hanem intermolekuláris hidrogén transzfer reakciókban is megvizsgáltam. A különböző C=O illetve C=C és C=O kettős kötéseket tartalmazó szubsztrátumok transzfer hidrogénezésénél propan-2-olról KOH jelenlétében a Ru(II)-NHC karbén komplexek jól katalizálták a reakciót. Azon szubsztrátumok esetében, melyek csupán C=C kötés tartalmaztak (*transz*-stilbén, ciklohexén) a redukció mértéke kicsi volt.

A *transz*-4-fenilbut-3-én-2-on transzfer hidrogénezése **1**-el propan-2-olról nagyon gyors reakció. Százszoros szubsztrátum feleslegnél pár perc alatt lejátszódik a folyamat és csupán a 4-fenilbutan-2-on köztitermék 4-fenilbutan-2-ollá történő hidrogénezését tudtam időben követni. Négyszázszoros szubsztrátum feleslegnél a reakció első néhány percében a telítetlen alkohol köztiterméket is sikerült detektálnom a reakcióelegyben

A *transz*-fahéjaldehid **1**-el katalizált transzfer hidrogénezésénél is nagyon gyors reakciót figyeltem meg. Már 10 perc után 93 %-os konverziót kaptam (TOF = 1116 h^{-1}). A legnagyobb mennyiségben képződött termék a fahéjalkohol a reakció további részében lassan 3-fenilpropanallá alakul át.

Az acetofenon esetében megvizsgáltam a KOH-mennyiség változásának hatását a hidrogén transzfer reakcióra. Az eredmények azt

mutatják, hogy bázis jelenléte nélkül is megy a reakció alacsony hozammal, de már kevés KOH jelenlétében ($\text{KOH/Ru} = 6$) nagymértékben megnövekszik a képződött 2-fenilbutan-1-ol mennyisége.

Vizes közegben is megvizsgáltam, hogyan katalizálja az **1** a hidrogén transzfer reakciót. Na-formiát vizes oldatában transzfer hidrogéneztem a *transz*-4-fenilbut-3-én-2-olt. Ez a reakció lassabban ment, mint amikor propan-2-ol/KOH rendszerben történt a redukció. Ebben az esetben kb. 14 % az összkonverzió, míg szerves oldószerben 100 %.

Az általam előállított Rh(I)-NHC karbén komplexek katalitikus tulajdonságait is megvizsgáltam a hidrogén transzfer reakciókban. A vizsgálatok eredményei azt mutatják, hogy a ruténium- és a ródium-komplexekkel katalizált hidrogén transzfer reakció közötti lényeges különbség az, hogy a Rh(I)-NHC karbén komplexek jól katalizálják a C=C kötések redukcióját ellentétben a Ru(II)-NHC komplexekkel.

Összességében, sikerült két új vízzoldható Ru(II)-NHC és két új Rh(I)-NHC komplexet előállítanom, melyek a vizsgálataim során jó katalitikus aktivitást mutattak vizes illetve kétfázisos vizes/szerves közegben allil-alkoholok redox izomerizációjában és hidrogén transzfer reakciókban, amelyekben maximum $\text{TOF} = 1116 \text{ h}^{-1}$ értéket kaptam. Az új komplexeken kívül részletesen megvizsgáltam a már korábban ismert **1**, **2** és **7**, katalitikus aktivitását izomerizációs és hidrogénátviteli reakciókban. Mindhárom komplex jól katalizálja az említett reakciókat. Az **1** többször újrahasznosítható kétfázisos (vizes/szerves) rendszerben, ahol a vizes fázisban található a komplex, a szervesben pedig a szubsztrátum. Az allil-alkoholok redox izomerizációja során a legjobb konverziót a **2** alkalmazásával értem el. A Ru(II)-NHC karbén komplexek

elsősorban a C=O kötések hidrogén átviteles redukcióját katalizálják jobban, míg a Rh(I)-NHC karbénnek a C=C kötések redukcióját.

6. Summary

N-heterocyclic (NHC) carbene complexes of the platinum group metals exhibit excellent catalytic properties, especially in hydrogenation, hydrogen transfer reaction, olefin metathesis and C-C bonding processes. During my PhD studies I prepared new Ru(II)- and Rh(I)-N-heterocyclic carbene complexes: $[\text{RuCl}(\text{bmim})(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})(\text{mtppts})]$ (**3**), $[\text{RuCl}(\text{bmim})(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})(\text{mpta})](\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{PF}_6)$ (**4**), $[\text{Rh}(\text{bmim})(\text{cod})(\text{mtppts})]$ (**8**) and $[\text{Rh}(\text{bmim})(\text{cod})(\text{pta})](\text{BF}_4)$ (**9**).

The new Ru(II)-NHC complexes were prepared from $[\text{RuCl}_2(\text{bmim})(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})]$ (**1**) with the exchange of Cl^- and the addition of phosphine ligands. The new Rh(I)-NHC carbene complexes were synthesized from the $[\{\text{Rh}(\text{OH})(\text{cod})\}_2]$ (**5**) and $[\text{RhCl}(\text{bmim})(\text{cod})]$ (**6**) as starting materials, **5** and **6** are known complexes from the literature. $[\text{RhCl}(\text{bmim})(\text{cod})]$ (**6**) was prepared in a novel synthetic route, with the protonation of **5** by $[\text{Hbmim}]\text{Cl}$ in dry dichloromethane after six hours' refluxation. The water soluble $[\text{Rh}(\text{bmim})(\text{cod})(\text{mtppts})]$ (**8**) was synthesized from **6** in the reaction with *mtppts* in distilled acetone. The $[\text{Rh}(\text{bmim})(\text{cod})(\text{pta})](\text{BF}_4)$ (**9**) was prepared via two methods: 1) with protonation of **5** by $[\text{Hbmim}](\text{BF}_4)$ and the addition of pta ligand, and 2) with removal of Cl^- from **6** with NaBF_4 , and the addition of pta.

The catalytic properties of the complexes were analysed in the redox isomerization of allylic alcohols and in hydrogen transfer reactions.

The time and pH dependence of the redox isomerization of oct-1-en-3-ol catalyzed by **1** was studied. It was concluded that **1** catalyzed the

reaction with remarkable selectivity under 1 atm hydrogen gas. Highest selectivity (86 % octan-3-one and 14 % octan-3-ol) was between pH = 6.9–7.5 in 0.1 M solution of phosphate buffer, at 80 °C, after 90 minutes. Similarly, maximum conversions of the isomerization of other allylic alcohols were also found at pH = 7.

The effect of the addition of NaCl to the reaction mixture on the total conversion of the reaction and on the product distributions of was studied in the case of seven different allylic alcohols. The results show that the addition of chloride increases the total conversion and favours isomerization over hydrogenation, thus makes the procedure synthetically more valuable. Also, with the increase of Cl⁻ concentration in the reaction mixture the selectivity of the isomerization is increased.

During the biphasic redox isomerization, catalyst **1** stays in the aqueous phase. Based on this finding, the possible reuse of the catalyst in the isomerization/hydrogenation of oct-1-en-3-ol was investigated. The results revealed that the catalyst can be reused at least four times without a significant loss in the catalytic activity.

It was observed that with the exception of **1**, [RuCl(bmim)(η⁶-*p*-cymene)(pta)]⁺ (**2**), **3** and **4** are good catalysts for the redox isomerization of allylic alcohols. Highest conversion was achieved with **2**. 1 mmol of **2** catalyzed 100 mmol of 92 % of isomerization and 3 % of hydrogenation of hept-1-en-3-ol (standard reaction conditions) under 1 atm hydrogen, in 3 mL 0.1 M phosphate buffer (pH = 7.0), at 80 °C, in 1 hour.

Except **3**, the Ru(II)-complexes are catalytically active only under hydrogen gas. It was investigated whether there is any difference in hydrogenation when for the hydrogen source was hydrogen gas or another source such as sodium formate. The use of the latter resulted in better

yields. For instance, TOF was 89 h^{-1} using **1** under hydrogen, while it was 97 h^{-1} in sodium formate.

Catalytic properties of Rh(I)-NHC carbene complexes (**7**, **8** and **9**) were also studied in the isomerization of allylic alcohols. The catalytic activation of **7** and **8** needs hydrogen gas, while **9** catalyzes isomerization under argon also. The temperature-dependence of the isomerization/hydrogenation of oct-1-en-3-ol with **8** was studied and the highest activity was found at $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Similar results were observed in the pH-dependence of the **9** catalyzed isomerization of 2-methylprop-1-en-3-ol as in the case of Ru(II)-NHC complexes where the highest conversion was found in pH = 7–8 buffer solution. However, isomerization reactions catalyzed by Rh(I)-NHC complexes resulted in lower conversion (TOF = $17\text{--}18\text{ h}^{-1}$ and less than 50 h^{-1}) than those with Ru(II)-NHC complexes (TOF = $90\text{--}100\text{ h}^{-1}$, in the case of oct-1-en-3-ol).

Oct-2-en-3-ol intermediate product was indentifited by the ^1H -NMR measurements in the reaction mixture of the hydrogenation/isomerization of oct-1-en-3-ol with **8**. This enol is an intermediate product in the mechanism of the redox isomerization of the allylic alcohols proposed in the literature.

Due to the fact that with the exception of **9** the activation of other Rh(I)-NHC carbene complexes needed hydrogen, other hydrogen sources were also investigated. Of the three rhodium complexes significant conversion was only found with the use of $[\text{RhCl}(\text{bmim})(\text{cod})]$ (**7**) while conversion was rather low (2–3 %) when using **8** and **9**.

The catalytic properties of the complexes were not only studied in intramolecular hydrogen transfer reaction (the redox isomerization of allylic alcohols) but also in intermolecular hydrogen transfer reactions.

The Ru(II)-NHC carbene complexes proved to be effective in the transfer hydrogenation of different substrates containing C=O, and C=O as well as C=C double bonds using propan-2-ol in the presence of KOH. In the case of substrates containing only C=C bonds (*trans*-stilbene, cyclohexene), however, the extent of reduction was small.

The catalytic transfer hydrogenation of *trans*-4-phenylbut-3-en-2-one with propan-2-ol by **1** as catalyst is a very fast reaction. When run with a relatively small [substrate]/[catalyst] ratio ($[S]/[C] \leq 100$), the substrate fully reacted in a few minutes and only the hydrogenation of the intermediate 4-phenylbutan-2-one to 4-phenylbutan-2-ol could be followed. At high substrate loadings ($[S]/[C] \leq 400$) the unsaturated alcohol intermediate was also observed in the first few minutes of the reaction.

The rate of the transfer hydrogenation of cinnamaldehyde catalyzed by **1** is also high. The total conversion of the substrate reached 93 % (TOF = 1116 h^{-1}) within the first 10 minutes. The intermediate cinnamyl alcohol transforms to 3-phenylpropan-2-ol in the next part of the reaction at a lower rate.

In the case of acetophenone the effect of the change of the amount of KOH on hydrogen transfer reaction was investigated. The results revealed that in the absence of base the reaction also proceeds, albeit with a low yield. The addition of small amount of base (KOH/Ru = 6), however, significantly increases the amount of 2-phenylbutan-1-ol.

The catalytic activity of **1** in aqueous biphasic hydrogen transfer reactions was also studied. *trans*-4-Phenylbut-3-en-2-one was transfer hydrogenated in aqueous sodium formate solution. The reaction

proceeded slower than that with propan-2-ol in the presence of KOH. The total conversion was 14 % while it was 100 % in propan-2-ol.

The catalytic properties of Rh(I)-NHC complexes were also studied in reactions of transfer hydrogenation. It is a significant difference between the ruthenium- and rhodium complex catalyzed reactions that Rh(I)-NHC complexes are good catalysts for the C=C reduction in contrast with Ru(II)-NHC complexes.

As a summary, two new water soluble Ru(II)-NHC, and two new Rh(I)-NHC carbene complexes were prepared that showed remarkable catalytic activity in the redox isomerization of allylic alcohols in water and in biphasic system, and in hydrogen transfer reactions. The catalytic activity of the new complexes and complexes known earlier (**1**, **2** and **7**) were fully characterized in isomerization and hydrogen transfer reactions. **1** is reusable in biphasic systems where the complex is in the aqueous phase and the substrate in the organic phase. Highest conversion was achieved with **2** in the redox isomerization of allylic alcohols. Ru(II)-NHC carbene complexes are good catalysts mainly in the reduction of C=O bond hydrogen transfer processes while Rh(I)-NHC carbenes in the C=C reductions.

Irodalomjegyzék

- [1] D. Bourissou, O. Guerret, F.P. Gabbai, G. Bertrand: Stable carbenes, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 39;
- [2] E. Buchner, T. Curtius: Über die Einwirkung von Diazoessigäther auf aromatische Kohlenwasserstoffe, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1885**, *18*, 2377;
- [3] H. Staudinger, O. Kupfer: Über Reaktionen des Methylen. III. Diazomethan, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1912**, *45*, 501;
- [4] H. Tomioka: Persistent Triplet Carbenes, *Acc. Chem. Res.*, **1997**, *30*, 315;
- [5] W.A. Herrmann, C. Köcher: N-Heterocyclic Carbenes, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1997**, *36*, 2162;
- [6] D. Bourissou, G. Bertrand: The chemistry of phosphinocarbenes, *Adv. Organometal. Chem.*, **1999**, *44*, 175;
- [7] A.J. Arduengo I., T. Bannenberg: Nucleophilic Carbenes and their Applications in Modern Complex Catalysis, *The Strem Chemiker*, **2002**, *18*, 2;
- [8] K. Öfele, W.A. Herrmann, D. Mihailos, M. Elison, E. Herdtweck, W. Scherer, J. Mink: Mehrfachbindungen zwischen hauptgruppenelementen und übergangsmetallen: CXXVI. Heterocyclen-carbene als phosphananaloge liganden in metallkomplexen, *J. Organometal. Chem.*, **1993**, *459*, 177;
- [9] H.-W. Wanzilk, H.-J. Schönherr: Direkt-Synthese eines Quecksilbersalz-Carben-Komplexes, *Angew. Chem.*, **1968**, *80*, 154;
- [10] K. Öfele: 1,3-Dimethyl-4-imidazolinylyliden-(2)-pentacarbonylchrom ein neuer übergangsmetall-carben-komplex, *J. Organomet. Chem.*, **1968**, *12*, P42;

- [11] A.J. Arduengo I., R.L. Harlow, M. Kline: A stable crystalline carbene, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 361;
- [12] A.J. Arduengo I., H.V. Diaz, R.L. Harlow, M. Kline: Electronic stabilization of nucleophilic carbenes, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 5530;
- [13] A.J. Arduengo I., J.R. Goerlich, W.J. Marshall: A stable diaminocarbene, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 11027;
- [14] W.A. Herrmann, L.J. Gooßen, M. Spiegler: Functionalized imidazoline-2-ylidene complexes of rhodium and palladium, *J. Organometal. Chem.*, **1997**, *547*, 357;
- [15] R.J. Sundberg, R.F. Bryan, I.F. Taylor, H. Taube: Nitrogen-bound and carbon-bound imidazole complexes of ruthenium ammines, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, *96*, 381;
- [16] W.A. Herrmann, M. Elison, J. Fisher, C. Köcher, *US Patent*, 5,663,451, to Hoechst AG, **1997**;
- [17] W.A. Herrmann, J. Fisher, K. Öfele, G.J. Artus: N-heterocyclic carbene complexes of palladium and rhodium: cis/trans-isomers, *J. Organometal. Chem.*, **1997**, *530*, 259;
- [18] D. Sémeril, Ch. Bruneau, P.H. Dixneuf: Ruthenium Catalyst Dichotomy: Selective Catalytic Diene Cycloisomerization or Metathesis, *Helv. Chim. Acta*, **2001**, *84*, 3335;
- [19] S.J. Connon, S. Blechert: A Solid-Supported Phosphine-Free Ruthenium Alkylidene for Olefin Metathesis in Methanol and Water, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2002**, *12*, 1873;
- [20] P. Csabai, F. Joó: Synthesis and catalytic properties of new water-soluble ruthenium(II)-N-heterocyclic carbene complexes, *Organometallics*, **2004**, *23*, 5640;

- [21] M. Poyatos, J.A. Mata, M. Sanaú, E. Peris: Synthesis, Reactivity, Crystal Structures and Catalytic Activity of New Chelating Bisimidazolium-Carbene Complexes of Rh, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 1215;
- [22] E. Mas-Marzá, M. Sanaú, E. Peris: Coordination Versatility of Pyridine-Functionalized N-Heterocyclic Carbenes: A Detailed Study of the Different Activation Procedures. Characterization of New Rh and Ir Compounds and Study of Their Catalytic Activity, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 9961;
- [23] S. Burling, M.F. Mahon, S.P. Reade, M.K. Whittlesey: Neutral and Cationic Fluorinated N-Heterocyclic Carbene Complexes of Rhodium and Iridium, *Organometallics*, **2006**, 25, 3761;
- [24] K.H. Park, S.Y. Kim, S.U. Son, Y.K. Chung: Use of Rhodium N-Heterocyclic Carbene Complexes in Catalytic Cyclization and Hydrosilylation of 1,6-Enynes to 2-Methyl-1-silylmethylidene-2-cyclopentane, *Eur. J. Org. Chem.*, **2003**, 4341;
- [25] S.I. Lee, S.Y. Park, J.H. Park, J.G. Jung, S.Y. Choi, Y.K. Chung: Rhodium N-Heterocyclic Carbene-Catalyzed [4 + 2] and [5 + 2] Cycloaddition Reactions, *J. Org. Chem.*, **2006**, 71, 91;
- [26] W. Gil, T. Lis, A.M. Trzeciak, J.J. Ziólkowski: Structure and catalytic activity of rhodium(I) carbene complexes in polymerization of phenylacetylene, *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, 359, 2835;
- [27] F. Joó: *Aqueous Organometallic Catalysis*, Kluwer, Dordrecht, **2001**;
- [28] F. Joó, M.T. Beck: Vízoldható foszfinkomplexek redoxi reakciói - új lehetőségek a homogén oldatkatalízisben, *Magy. Kém. Foly.*, **1973**, 79, 189;

- [29] R.C. van der Drift, E. Bouwman, E. Drent: Homogeneously catalysed isomerisation of allylic alcohols to carbonyl compounds, *J. Organometal. Chem.*, **2002**, 650, 1;
- [30] R. Uma, C. Crévisy, R. Grée: Transposition of Allylic Alcohols into Carbonyl Compounds Mediated by Transition Metal Complexes, *Chem. Rev.*, **2003**, 103, 27;
- [31] B. Martín-Matute, K. Bogár, M. Edin, F.B. Kaynak, J.-E. Bäckvall: Highly Efficient Redox Isomerization of Allylic Alcohols at Ambient Temperature Catalyzed by Novel Ruthenium-Cyclopentadienyl Complexes - New Insight into the Mechanism, *Chem. Eur. J.*, **2005**, 11, 5832;
- [32] C. Slugovc, E. Rüba, R. Schmid, K. Kirchner: Improved Efficiency of the Ruthenium-Catalyzed Redox Isomerization of Allyl Alcohols, *Organometallics*, **1999**, 18, 4230;
- [33] R.C. van der Drift, J.W. Sprengers, E. Bouwman, W.P. Mul, H. Kooijman, A.L. Spek, E. Drent: Ruthenium-Catalyzed Isomerization of Allylic Alcohols: Oxidation State Determines Resistance Against Diene Inhibition, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 2147;
- [34] M. Fekete, F. Joó: Redox isomerization of allylic alcohols in aqueous-organic biphasic systems catalyzed by water-soluble Ru(II)-N-heterocyclic carbene complexes, *Catal. Commun.*, **2006**, 10, 783;
- [35] V. Cadierno, S.E. Garcia-Garrido, J. Gimeno, A. Varela-Álvarez, J.A. Sordo: Bis(allyl)-ruthenium(IV) complexes as highly efficient catalysts for the redox isomerization of allylic alcohols into carbonyl compounds in organic and aqueous media: Scope, limitations, and theoretical analysis of the mechanism, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 1360;

- [36] D.V. McGrath, R.H. Grubbs: The mechanism of aqueous ruthenium(II)-catalyzed olefin isomerization, *Organometallics*, **1994**, *13*, 224;
- [37] B.M. Trost, R.J. Kulawiec: A chemoselective internal redox isomerisation of allyl alcohols to saturated aldehydes or ketones, *Tetrahedron Lett.*, **1991**, *32*, 3039;
- [38] B.M. Trost, R.J. Kulawiec: Chemoselectivity in the ruthenium-catalyzed redox isomerization of allyl alcohols, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 2027;
- [39] R.C. van der Drift, M. Vailati, E. Bouwmann, E. Drent: Two reactions of allylic alcohols catalysed by ruthenium cyclopentadienyl complexes with bidentate phosphine ligands: isomerisation and ether formation, *J. Mol. Catal. A*, **2000**, *159*, 163;
- [40] R.C. van der Drift, M. Vailati, E. Bouwmann, E. Drent, H. Kooijman, A. L. Spek, A.B. van Oort, W. P. Mul: Structure, Dynamic Behavior, and Catalytic Activity of a Novel Ruthenium Cyclopentadienyl Complex with a Tridentate P,P,O Ligand, *Organometallics*, **2002**, *21*, 3401;
- [41] J.-E. Bäckvall: Transition metal hydrides as active intermediates in hydrogen transfer reactions, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, *652*, 105;
- [42] S. Gladiali, E. Alberico: Asymmetric transfer hydrogenation: chiral ligands and applications, *Chem. Soc. Rev.*, **2006**, *35*, 226;
- [43] V. Cadierno, S.E. Garcia-Garrido, J. Gimeno: Dichloro(dodeca-2,6,10-triene-1,12-diyl)ruthenium(IV): A highly efficient catalyst for the isomerization of allylic alcohols into carbonyl compounds in organic and aqueous media, *Chem. Commun.* **2004**, 232;

- [44] V. Cadierno, P. Crochet, S.E. Garcia-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**, 3635;
- [45] P. Crochet, J. Díez, M.A. Fernández-Zúmel, J. Gimeno: Catalytic isomerization of allylic alcohols by $(\eta^6\text{-p-cymene})$ -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;
- [46] V. Cadierno, S.E. Garcia-Garrido, J. Gimeno: Isomerization of propargylic alcohols into α,β -unsaturated carbonyl compounds catalyzed by the sixteen-electron allyl-ruthenium(II) complex $[\text{Ru}(\eta^3\text{-2-C}_3\text{H}_4\text{Me})(\text{CO})(\text{dppf})][\text{SbF}_6]$, *Adv. Synth. Catal.*, **2006**, 348, 101;
- [47] J. Park, C.S. Chin: Fast generation and stabilization of 2-methylprop-1-en-1-ol with $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]\text{ClO}_4$, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1987**, 1213;
- [48] C.S. Chin, B. Lee, S. Kim, J. Chun: Generation of simple enols in non-aqueous solution by fast double-bond migration of allylic alcohols with rhodium(I) and iridium(I) complexes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*,
- [49] J.S.M. Samec, J.-E. Bäckvall, P.G. Andersson, P. Brandt: Mechanistic aspects of transition metal-catalyzed hydrogen transfer reactions, *Chem. Soc. Rev.*, **2006**, 35, 237;
- [50] C.F. de Graauw, J.A. Peters, H. van Bekkum, J. Huskens: Meerwein-Ponndorf-Verley Reductions and Oppenauer Oxidations: An Integrated Approach, *Synthesis*, **1994**, 1007;
- [51] A.H. Éll, J.B. Johnson, J.-E. Bäckvall: Mechanism of ruthenium-catalyzed hydrogen transfer reactions. Evidence for a stepwise transfer of

CH and NH hydrogens from an amine to a (cyclopentadienone)ruthenium complex, *Chem. Comm.*, **2003**, 1652;

[52] R. Bar, L. K. Bar, Y. Sasson, J. Blum: Phase transfer-catalyzed reduction of aromatic aldehydes by aqueous sodium formate in the presence of dichlorotris(triphenylphosphine)ruthenium(II): a kinetic study, *J. Mol. Catal.*, **1985**, 33, 161;

[53] F. Joó, A. Bényei: Biphasic reduction of unsaturated aldehydes to unsaturated alcohols by ruthenium complex-catalyzed hydrogen transfer, *J. Organometal. Chem.*, **1989**, 363, C19;

[54] F. Joó, A. Bényei: 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;

[55] T. Matsubara, Y. Saito: Catalysis of phosphine-coordinated rhodium(I) complexes for 2-propanol dehydrogenation, *J. Mol. Catal.*, **1994**, 92, 1;

[56] P. Frediani, A. Salvini, M. Bessi, L. Rosi, C. Giannelli: A low temperature transfer hydrogenation of N=N, C=O or C=C bond using rhodium bipyridine catalysts, *Inorg. Chem. Commun.*, **2005**, 8, 94;

[57] M.A. Bennett, A.K. Smith: Arene ruthenium(II) complexes formed by dehydrogenation of cyclohexadienes with ruthenium(III) trichloride, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1974**, 233;

[58] P. Csabai, Doktori (Ph.D.) értekezés, Debreceni Egyetem, 2005;

[59] G. Giordiano, R.H. Crabtree: Di- μ -Chloro-Bis(η^4 -1,5-Cyclo-octadiene)-Dirhodium(I), *Inorg. Synth.*, **1990**, 28, 88;

- [60] R. Uson, L.A. Oro, J.A. Cabeza: Dinuclear methoxy, cyclooctadiene and barrelene complexes of rhodium(I) and iridium(I), *Inorg.Synth.*, **1985**, 23, 126;
- [61] J. Dupont, C.S. Consorti, P.A.Z. Suarez, R.F. de Souza: Preparation of 1-butyl-3-methyl imidazolium-based room temperature ionic liquids, *Org. Synth.*, **2002**, 79, 236;
- [62] D.J. Daigle, A.B. Peppermann, S.L. Vail: Synthesis of a monophosphorus analog of hexamethylenetetramin, *J. Heterocyclic Chem.*, **1974**, 11, 407;
- [63] W.A. Herrmann, C.W. Kohlpaintner, B.E. Hanson, X. Kang: Synthesis of water-soluble phosphines and their transition metal complexes, *Inorg. Synth.*, **1998**, 32, 8;
- [64] E.G. Kuntz: Homogeneous catalysis in water, *CHEMTECH*, **1987**, 17, 570;
- [65] F. Joó, J. Kovács, Á. Kathó, A.Cs. Bényei, T. Decuir, D.J. Darensburg, *Inorg. Synth.*, **1998**, 32, 1;
- [66] C. de Bellefon, S. Caravieilhés, É.G. Kuntz: Efficient catalytic isomerization of allylic alcohols to carbonyl compounds with water soluble rhodium complexes, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser IIc, Chim.* **2000**, 3, 607;
- [67] D. Klomp, U. Hanefeld, J.A. Peters *Handbook of Homogeneous Hydrogenation* (J. G. de Vries and C. J. Elsevier, Eds.), Wiley-VCH, Weinheim, **2007**, 2, 585;
- [68] R.W. Alder, P.R. Allen, S.J. Williams: Stable carbenes as strong bases, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 1267;
- [69] Y.-J. Kim, A. Streitwieser: Basicity of a Stable Carbene, 1,3-Di-*tert*-butylimidazol-2-ylidene, in THF, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 5757;

[70] D.J. Daigle: 1,3,5-triaza-7-phosphatricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decane and derivatives, *Inorg. Synth.*, **1998**, 32, 40.