

Doktori (PhD) értekezéstézisei

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

Orosz Krisztina Andrea

Témavezető: Dr. Horváth Henrietta



DEBRECENI EGYETEM

Kémia Tudományok Doktori Iskola

Debrecen, 2023.

Rövidítések magyarázata

[bmimH]Cl:	1-butil-3-metil-imidazólium klorid
[BnmimH]Cl:	1-benzil-3-metil-imidazólium klorid
cod:	1,5-ciklooktadién
[emimH]Cl:	1-etil-3-metil-imidazólium klorid
ESI-MS:	elektrospray ionizációs tömegspektrometria
[hexmimH]Cl:	1-hexil-3-metil-imidazólium klorid
L1:	1,1'-metilén-bisz(3-benzil)imidazólium diklorid
L2:	1,1'-metilén-bisz(3-(2,4,6-trimetilbenzil)-imidazólium)diklorid
LOHCs:	Liquid Organic Hydrogen Carriers: Folyékony szerves hidrogéntároló rendszer
[mmimH]Cl:	1,3-dimetil-imidazólium klorid
mtpms-Na (b):	monoszulfonált trifenilfoszfin nátrium sója
mtppts-Na₃ (c):	trisulfonált trifenilfoszfin nátrium sója
NHC:	N-heterociklusos karbén
NMR:	mágneses magrezonancia spektroszkópia
[omimH]Cl:	1-oktil-3-metil-imidazólium klorid
PPh₃:	trifenilfoszfin
TOF:	Turnover Frequency: óránkénti katalitikus ciklusszám (átalakult szubsztrátum [mol]) / (katalizátor [mol] × idő), h ⁻¹
[2,4,6-triMeBnmimH]Cl:	2,4,6-trimetilbenzil-3-metil-imidazólium klorid

I. Bevezetés és célkitűzések

Napjaink egyik fő problémája az energiaválság, amit a társadalom mindennapi életéhez szükséges energiaigény és az energiatermelés egyensúlyának megbomlása váltott ki. Az energia- és közlekedési rendszerünk főként a fosszilis energiaforrásokon alapul. Ezen energiahordozók korlátozott hozzáférhetősége, erős áringadozásuk, a globális felmelegedéshez való hozzájárulásuk, valamint az emberi egészségre gyakorolt negatív hatásuk jelentősen hozzájárult az alternatív energiaforrások keresésére. Egy lehetséges alternatív energiahordozó a hidrogén, amely kítűnő tüzelőanyag, ugyanis nagy a fűtőértéke, valamint az égése során csak víz keletkezik káros melléktermék képződése nélkül. A hidrogén energiahordozóként történő felhasználásának fő akadálya, hogy a biztonságos szállítása és tárolása még nem megoldott. A hidrogénben tárolt energia felszabadítása üzemanyag cellákban történő elégetése során valósítható meg. A hidrogénben való energiátárolás megoldás lehet az energiaigényének kielégítésére, ezért célul tűzttem ki egy szekunder alkohol dehidrogénezésen, valamint keton hidrogénezésen alapuló folyékony szerves hidrogéntároló rendszer (LOHCs) vizsgálatát.

Ennek megvalósításához mindkét részfolyamat részletes vizsgálatát végeztem oly módon, hogy katalizátorként az *N*-heterociklusos karbént tartalmazó Ir(I)-komplexek (Ir-NHC) mellett olyanokat is használtam, melyek NHC-t és foszfint (Ir-NHC-foszfín) egyaránt koordináltak.

Az egyik részfolyamat, a ketonok redukciója, önmagában is fontos, hiszen az ipari szerves alapanyagok egyikét az alkoholokat eredményezi. Előállításuk (a hidrogén gázzal történő művelet helyett) biztonságosabban megoldható transzfer hidrogénezéssel, melynek során a hidrogént valamilyen más hidrogénforrás szolgáltatja, mint például az oldószer (2-PrOH, HCOOH). Céljaim között szerepelt az Ir-NHC és Ir-NHC-foszfín komplexek katalitikus aktivitásának a tanulmányozása nemcsak a ketonok hidrogénezésében, de hidrogénátviteli reakcióiban is.

II. Alkalmazott vizsgálati módszerek

Az Ir-karbén és Ir-NHC-foszfin komplexek levegőre érzékenyek, ezért előállításukkor inert, un. Schlenk-line technikát alkalmaztam.

Az előállított ligandumok, Ir(I)-NHC és Ir(I)-NHC-foszfin komplexek tisztaságát, szerkezetét spektroszkópai (^1H , ^{13}C , ^{31}P NMR, IR, ESI-MS) és egyéb módszerekkel (röntgenkristallográfia) igazoltam.

Az ^1H , ^{13}C , ^{31}P NMR spektrumokat Bruker 360 MHz NMR spektrométerrel rögzítettem szobahőmérsékleten. A spektrumok értékeléséhez Bruker WIN-NMR szoftvert használtam.

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

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

Az $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{mmim})]$, **1**; $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{emim})]$, **2**; $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{Bnmim})]$, **6**; $[\text{IrCl}(\text{cod})(2,4,6\text{-triMeBnmim})]$, **7**; $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{mmim})(\text{mtppms})]$, **1b**; $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{emim})(\text{mtppms})]$, **2b**; $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{hexmim})(\text{mtppms})]$, **4b**; $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{Bnmim})(\text{PPh}_3)]$, **6a**; $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{Bnmim})(\text{mtppms})]$, **6b**; $[\{\text{IrCl}(\text{cod})\}_2(\mu^2\text{-L1})]$, **8** és az $[\{\text{IrCl}(\text{cod})\}_2(\mu^2\text{-L2})]$, **9** komplexek molekulaszervezetének meghatározásához szükséges röntgendiffrakciós adatokat Dr. Bényei Attila egyetemi docens (Debreceni Egyetem, Fizikai

Kémiai Tanszék) gyűjtötte Bruker D8 egykristály röntgen diffrakciós készülékkel. A molekulaszervezetek meghatározását Dr. Udvardy Antal egyetemi adjunktus (Debreceni Egyetem, Fizikai Kémiai Tanszék) végezte el.

A transzfer hidrogénezési reakcióknál Schlenk technikát alkalmaztam, míg a hidrogénezési reakciókat nyomásálló üvegreaktorban hajtottam végre. A termékek meghatározásához gázkromatográfiát alkalmaztam (Hewlett Packard 5890 Series II) lángionizációs detektor használatával. Az alkalmazott kolonna Cyclodex B (30 m x 0,320 mm x 0,25 μ m) és SUPELCOWAX (30 m x 0,320 mm x 0,25 μ m) volt.

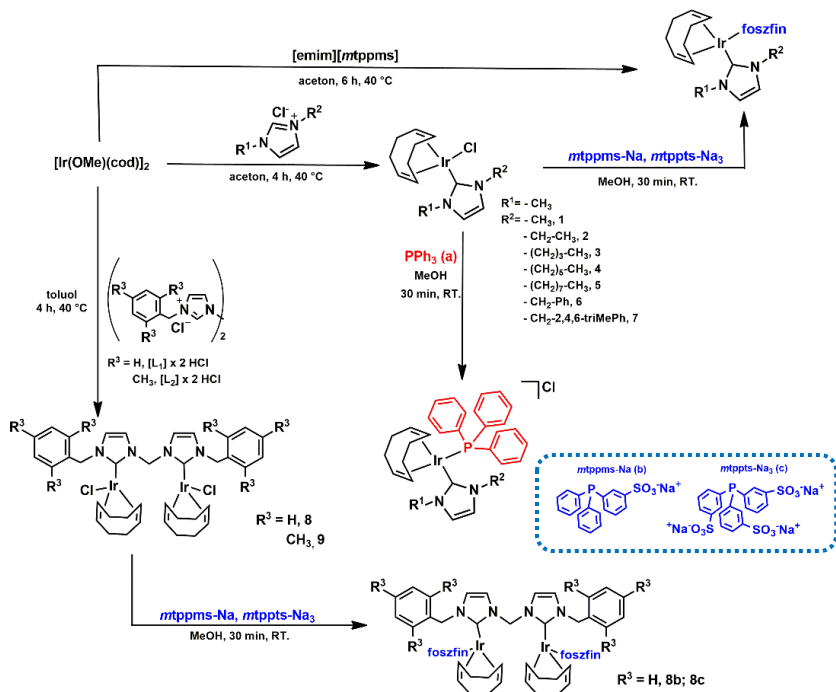
A dehidrogénezési reakciókat argon atmoszféra alatt egy hűtővel ellátott Schlenk edényben végeztem el. Az alkalmazott analitikai módszer a gázkromatográfia volt.

A dehidrogénezési – hidrogénezési katalitikus ciklust egy speciális gömblombikban hajtottam végre. A gömblombik csiszolatára helyeztem egy golyóshűtőt, a lombik másik nyílásán pedig – ami szeptummal volt ellátva – argont áramoltattam be. A golyóshűtőhöz pedig egy csappal ellátott H₂ gázzal töltött ballont csatlakoztattam. A termékek elemzése szintén gázkromatográfiával történt.

III. Új tudományos eredmények

1. Előállítottam és jellemeztem többféle Ir(I)-*N*-heterociklusos karbén és Ir(I)-NHC-foszfín vegyes ligandumú komplexet.

Doktori munkám során számos új, *N*-heterociklusos karbént tartalmazó [IrCl(cod)(NHC)] és [Ir(cod)(NHC)(P)] (P = PPh₃, illetve annak vízoldható változatai, azaz *mtp*pm_s-Na, *mtp*pt_s-Na₃) komplexeket állítottam elő (1. ábra).

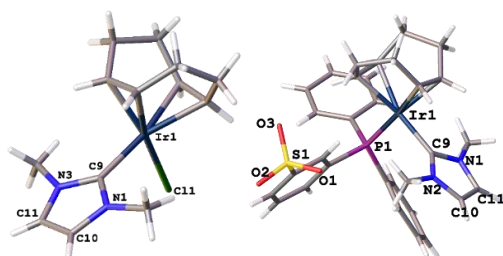


1. ábra: Ir(I)-NHC és Ir(I)-NHC-foszfín, valamint Ir(I)-diNHC, Ir(I)-diNHC-foszfín komplexek szintézisének reakciósémája

Az $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{NHC})]$ (**1-7**) katalizátorok szintézisekor a karbén egyik nitrogénjéhez minden esetben metil-csoportot, a másikhoz egyre növekvő hosszúságú $-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ ($n = 0-5$) szubsztituenst, illetve benzilcsoportot kapcsoltam. A kapott komplexek szerkezetét és tisztaságát többféle spektroszkópai módszerrel (^1H , ^{13}C , ^{31}P NMR; IR; ESI-MS) széleskörűen vizsgáltam, és az előállított vegyületek aktivitását tanulmányoztam különböző homogén katalitikus reakciókban.

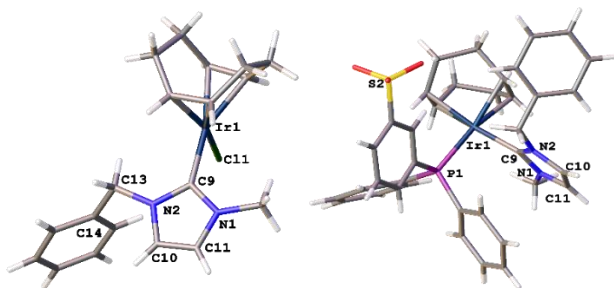
2. Egykristály röntgendiffrakció segítségével igazoltam az előállított Ir(I)-NHC és Ir(I)-NHC-foszfín katalizátorok közül 9 komplexnek a molekulaszerkezetét.

Az $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{mmim})\text{X}]$ (**1**, **1b**), $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{emim})\text{X}]$ (**2**, **2b**), $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{Bnmim})\text{X}]$ (**6**, **6b**), ($\text{X} = \text{Cl}$, mtppps), $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{Bnmim})(\text{PPh}_3)]$ (**6a**), $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{hexmim})(\text{mtppps})]$ (**4b**), $[\text{IrCl}(\text{cod})(2,4,6\text{-triMeBnmim})]$ (**7**) komplexek molekulaszerkezetét egykristály röntgendiffrakcióval is meghatároztam.



2. ábra: Az $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{mmim})]$ (**1**) és az $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{mmim})(\text{mtppps})]$ (**1b**) komplexek molekulaszerkezetei

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



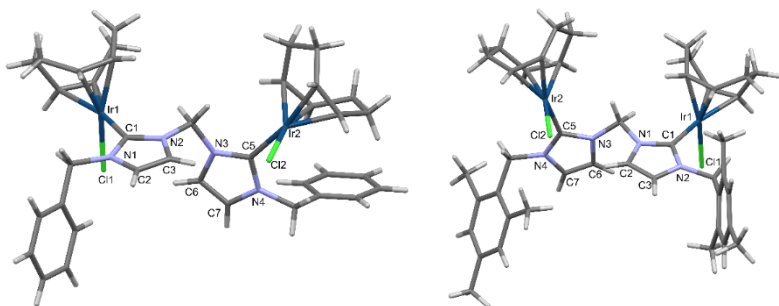
3. ábra: Az $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{Bnmim})]$ (**6**) és az $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{Bnmim})(\text{mtppms})]$ (**6b**) komplexek molekulaszervezetei

Igazoltam, hogy a különböző térkitöltésű komplexek szerkezete nagyon hasonló, amit az irídium-karbonszén kötéstávolságok is alátámasztottak. Ez a megállapítás magyarázat lehet arra, hogy a katalitikus aktivitásukban nem találtam lényeges különbséget, a megnövekedett szénlánc katalizátor aktivitást módosító hatásának vizsgálatakor.

3. Előállítottam és jellemeztem négy, új kétmagvú Ir(I)-(μ^2 -diNHC) komplexet és vízdoldható foszfin tartalmú analógjait, ezek közül kettő molekulaszervezetét röntgendiffrakciós módszerrel is igazoltam.

Előállítottam két új Ir-diNHC komplexet nevezetesen az $[\{\text{IrCl}(\text{cod})\}_2(\mu^2\text{-L1})]$ -t (**8**) és az $[\{\text{IrCl}(\text{cod})\}_2(\mu^2\text{-L2})]$ -t (**9**) valamint a **8**-as katalizátort szulfonált foszfínnal (*mtppms*-Na vagy *mtppt*s- Na_3) reagáltatva az $[\{\text{Ir}(\text{cod})(\text{mtppms})\}_2(\mu^2\text{-L1})]$ (**8b**) és $\text{Na}_4[\{\text{Ir}(\text{cod})(\text{mtppt})\}_2(\mu^2\text{-L1})]$ (**8c**) komplexekhez jutottam (1. ábra). Az előállított új katalizátorok összetételét és szerkezetét több spektroszkópai (^1H , ^{13}C , ^{31}P NMR, ESI-

MS, IR) módszerrel igazoltam. Meghatároztam az $[\{\text{IrCl}(\text{cod})\}_2(\mu^2\text{-L1})]$ (**8**) és az $[\{\text{IrCl}(\text{cod})\}_2(\mu^2\text{-L2})]$ (**9**) komplexek molekulaszerkezetét is egykristály röntgendiffrakcióval (4. ábra).



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

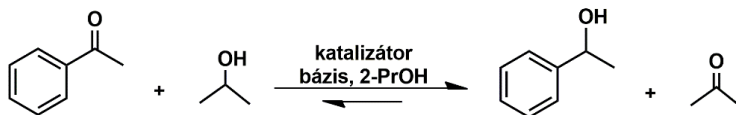
(A **9**-es komplexben a benzolmolekulákat az áttekinthetőség kedvéért kihagytuk.)

Megállapítottam, hogy a kétmagvú komplexek szerkezeti és katalitikus tulajdonságai hasonlóak az egyfogú NHC ligandumokkal előállított analógjaikhoz.

4. Igazoltam, hogy mind az Ir-karbén mind az Ir-karbén-foszfín komplexek aktív katalizátorai adott reakciókörülmények között a ketonok transzfer hidrogénezésének.

4.1. Vizsgálataim rámutattak arra, hogy az általam előállított komplexek alkalmasak az ipari szempontból is fontos folyamatok, a ketonok transzfer hidrogénezésének katalizálására.

Összehasonlítottam a különböző komplexek katalitikus aktivitását az acetofenon 2-propanolról történő transzfer hidrogénezési reakciójában (5. ábra).



5. ábra: Acetofenon katalitikus transzfer hidrogénezése 2-propanolról

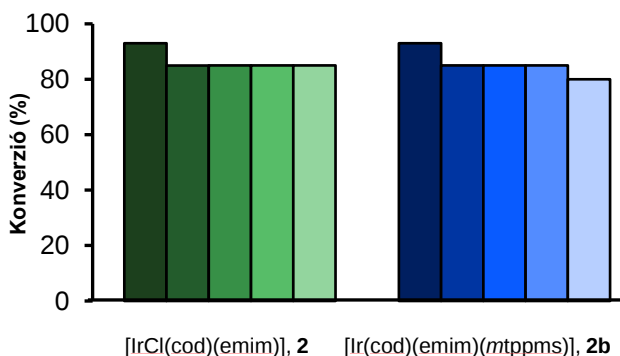
A kapott óránkénti katalitikus ciklusszámok 280-670 h⁻¹ közötti tartományba estek. A legnagyobb aktivitást a [IrCl(cod)(Bnmim)] (**6**) komplex mutatta, acetofenon hidrogén átviteli reakciójában a TOF 670 h⁻¹-nek adódott. A vízoldható foszfint (mtppps-Na, mtppts-Na₃) is tartalmazó **2c**, **3b**, **4b**, **6b** komplexek kisebb aktivitással rendelkeztek az acetofenon transzfer hidrogénezésében, mint a **2**, **3**, **4** és **6** komplexek.

4.2. Kísérleteimmel megállapítottam az acetofenon katalitikus transzfer hidrogénezésének optimális reakciókörülményeit.

Az optimális reakciókörülmények felderítéséhez a megfelelő [S]/[Ir] arány meghatározása mellett, ami 5/1 volt, tanulmányoztam a különböző bázisok (*t*-BuOK, KOH, NaOH, Cs₂CO₃, CsHCO₃, HCOOCs és HCOONa) reakcióra gyakorolt hatását. Azt találtam, hogy az [Ir(cod)(emim)(mtppps)] (**2b**) katalizátorral kivitelezett reakciók esetében a bázisok közül leghatékonyabbnak a *t*-BuOK bizonyult, ezért a további kísérletek során ezt a bázist alkalmaztam.

4.3. Igazoltam az $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{emim})]$ (2) és az $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{emim})(\text{mtppps})]$ (2b) komplexek stabilitását acetofenon 2-propanolról történő transzfer hidrogénezési reakciójában.

Gyakorlati szempontból fontos a katalizátorok stabilitása és ismételt felhasználhatósága, mely megvalósulhat a reakcióelegy újrahasznosításával. Bebizonyítottam, hogy ugyanabban a reakcióelegyben a szubsztrátum többszöri hozzáadása során lejátszódott a reakció, a katalizátorok megőrizték aktivitásukat, stabilitásukat az 5. ciklust követően is (6. ábra).



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

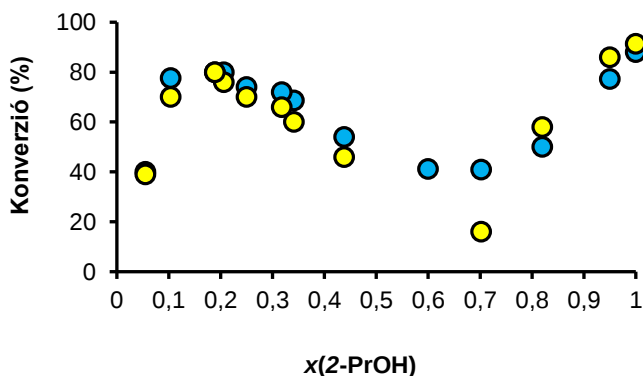
Ciklusok: 1 (■), 2 (■), 3. (■), 4 (■), 5 (■).

6. ábra: 2 és 2b katalizátor aktivitásának, stabilitásának vizsgálata

n (kat. 2, 2b) = 0,01 mmol, n (acetofenon) = 0,5 mmol/ciklus, n (*t*-BuOK) = 0,05 mmol,
 $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 1\text{ h}$, V (2-PrOH) = 1,0 ml.

4.4. Megállapítottam, hogy az acetofenon transzfer hidrogénezésének sebessége szélsőérték szerint változott a 2-propanolhoz adott víz mennyiségétől függően, abban az esetben, amikor a reakciókat vízdoldható foszfin is tartalmazó komplexek katalizálták.

Tanulmányoztam az acetofenon transzfer hidrogénezését 2-propanol-víz keverékben, széles koncentráció tartományban (18-100 v/v% 2-PrOH) számos Ir(I)-NHC-foszfin (**2b**, **2c**, **3b**, **6b**), illetve Ir(I)-diNHC-foszfin (**8b**, **8c**) komplexszel. A 2-propanol-víz elegyekben végzett transzfer hidrogénezések sebességében érdekes megfigyelést tettem, amely eltért a szokásos oldószer koncentrációváltozás során bekövetkező hatásoktól. A redukció sebessége víz/2-propanol elegyekben szignifikáns növekedést mutatott a vízkoncentráció növekedésével (7. ábra).



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

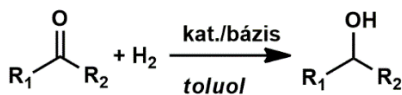
[Ir(cod)(emim)(mtpmps)], **2b** (●), Na₂[Ir(cod)(emim)(mtppts)], **2c** (●)
n (kat., **2b**, **2c**) = 0,01 mmol, *n* (acetofenon) = 1 mmol, *n* (*t*-BuOK) = 0,05 mmol, *T* = 80 °C,
t = 1 h, *V* (összes) = 1,0 ml, [S]/[C]/[B] = 100/1/5

Ezt a jelenséget a katalitikusan aktív komplexek specifikus solvatációjával értelmeztem. Valószínűleg a 2-PrOH-víz rendszernek a szerkezete változik az összetétel függvényében és ez valamilyen módon befolyásolja az erősen hidratálható, szulfonált foszfin tartalmú komplexek esetében a katalitikus aktivitást, ugyanakkor ez a jelenség nem teljesen tisztázott.

Az $[\{\text{Ir}(\text{cod})(\text{mtppps})\}_2(\mu^2\text{-L1})]$ (**8b**) és $\text{Na}_4[\{\text{Ir}(\text{cod})(\text{mtppts})\}_2(\mu^2\text{-L1})]$ (**8c**) katalizátorok hasonló viselkedést mutattak, mint az egymagvú $\text{Ir}(\text{I})\text{-NHC}$ -szulfonált foszfin komplexek. Bebizonyítottam, hogy a kétmagvú komplexek szerkezeti és katalitikus tulajdonságai hasonlóak az egyfogú NHC ligandumokkal előállított analógaikhoz.

5. Bebizonyítottam, hogy az előállított $\text{Ir}(\text{I})$ -karbén és a vegyes ligandumú foszfin komplexek aktív katalizátorai a ketonok H_2 gázzal végzett redukcióinak.

A ketonok nemcsak H -átvitellel, de molekuláris H_2 -nel is redukálhatók. E folyamat általános egyenlete a 8. ábrán látható - a transzfer hidrogénezéshez hasonlóan - a hidrogénezési reakciókhoz is elengedhetetlen a bázis használata, ugyanis deprotonál és részt vesz a katalitikusan aktív részecske kialakulásában.



8. ábra: Ketonok redukciója H_2 gázzal

5.1. Megállapítottam, hogy az Ir(I)-NHC komplexek közül az [IrCl(cod)(mmim)] (1) katalizátor volt a leghatékonyabb az acetofenon hidrogénezésében.

Összehasonlítottam az előállított karbén és karbén-foszfin komplexek aktivitását az acetofenon hidrogénezési reakciójában. A kapott eredmények az 1. táblázat tartalmazza.

1. táblázat: Acetofenon hidrogénezése különféle katalizátorokkal

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

n (kat.) = 0,01 mmol, n (acetofenon) = 2,5 mmol, n (*t*-BuOK) = 0,5 mmol,
 T = 95 °C, t = 30 perc, V (toluol) = 1,0 ml, p (H₂) = 10 bar

A halogenidet mtppps-re cserélve romlott a hatékonyság és ez a megállapítás a **3-3b** pár kivételével minden esetben igaz volt. A foszfit is tartalmazó komplexek körében az [Ir(cod)(hexmim)(mtppps)], **4b** katalizátor mutatkozott a hatékonyabbnak az acetofenon hidrogénezésében.

Mivel az alkalmazott katalizátorok közül a legnagyobb konverziót az $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{mmim})]$, **1** komplexszel értem el, így a továbbiakban az **1**-es komplexet alkalmaztam.

5.2. Igazoltam, hogy a paraméterek változtatása, úgymint a hőmérséklet, nyomás befolyásolják a hidrogénezési reakciót.

A hőmérsékletfüggés vizsgálatakor azt találtam, hogy adott körülmények között 80 °C-on már majdnem teljes az acetofenon átalakulása (96%). A nyomás változtatásakor megállapítottam, hogy 10 bar H_2 nyomás kedvezett a reakciónak, ugyanakkor már atmoszférikus nyomáson is lejátszódott a hidrogénezési reakció.

6. Bebizonyítottam, hogy a vizsgált Ir(I)-NHC és Ir(I)-NHC-foszfin komplexek nemcsak a ketonok hidrogénezési reakcióit katalizálják, hanem a képződött szekunder alkoholok dehidrogénezési reakciót is.

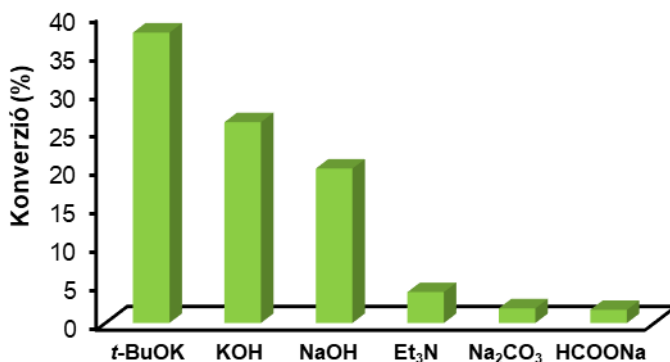
A szekunder alkoholok dehidrogénezésekor keton képződik, miközben hidrogén szabadul fel (9. ábra). A szekunder alkoholok dehidrogénezésének modellezéséhez az 1-feniletanol választottam, katalizátorként pedig az általam előállított komplexeket használtam.



9. ábra: Szekunder alkoholok dehidrogénezésének általános egyenlete

6.1. Igazoltam, hogy a paraméterek változtatása, úgymint az 1-feniletanol koncentrációja, a bázis minősége, mennyisége befolyásolja az átalakulás mértékét.

A különböző bázisokkal (*t*-BuOK, KOH, NaOH, stb.) végzett dehidrogénezési reakciók során a *t*-BuOK bizonyult a leghatékonyabbnak ebben az esetben is, ezért a további méréseim során a *t*-BuOK-ot alkalmaztam.

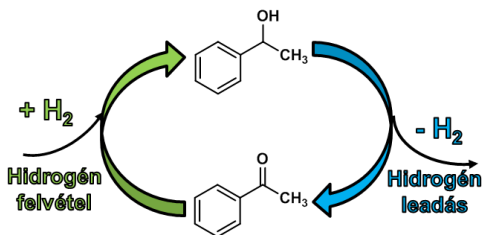


10. ábra: Különböző bázisok hatása 1-feniletanol katalitikus dehidrogénezésére

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

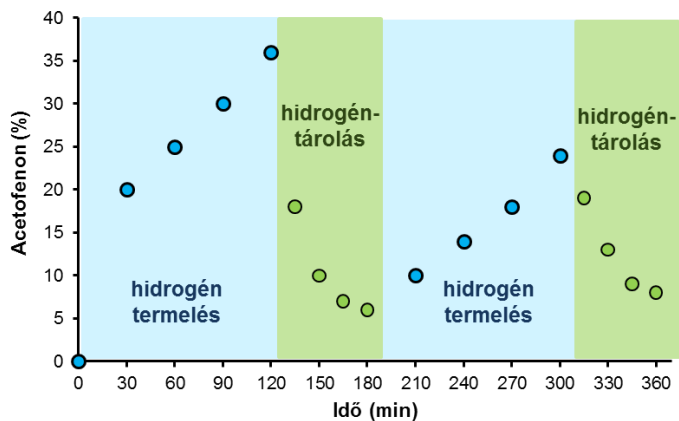
7. Atmoszférikus nyomáson megvalósítottam az 1-feniletanol/acetofenon hidrogéntároló katalitikus ciklust. Megállapítottam, hogy a reakció sebességhatározó lépése a hidrogén képződése, így a ciklust a H_2 gáz irányított hozzáadásával szabályoztam.

Miután a bebizonyítottam, hogy a vizsgált komplexek aktív katalizátorai a ketonok H_2 gázzal végzett hidrogénezési, valamint a képződő szekunder alkoholok dehidrogénezési reakcióinak, összekapcsoltam a két folyamatot egy berendezésben és ugyanazzal a komplexszel (1) valósítottam meg a hidrogéntároló ciklust.



11. ábra: 1-feniletanol – acetofenon hidrogéntároló rendszer

Az 1-feniletanol dehidrogénezése során acetofenon és hidrogéngáz keletkezik, míg a hidrogénezés során az acetofenon légköri nyomáson 1-feniletanollá alakult. A reakció sebesség meghatározó lépése a hidrogén fejlődés mértéke.



12. ábra: Szekunder alkohol – keton alapú hidrogéntároló ciklus

dehidrogénezés (●) hidrogénezés (●)

n ([IrCl(cod)(mmim)], **1**) = 0,04 mmol, n (1-feniletanol) = 2,0 mmol,
 n (*t*-BuOK) = 2,0 mmol, V (toluol) = 4,0 ml, T = 95 °C, P (H₂) = 1 bar, nyitott rendszer

IV. Az eredmények hasznosíthatóságának lehetőségei

A dolgozatomban bemutatott kutatás a katalizátorfejlesztéssel kiegészülve a homogén katalízis és katalitikus hidrogéntárolás témaköréhez kapcsolódó alapkutatás. Eredményeim igazolják, hogy az *N*-heterociklusos karbénok és a különböző foszfin ligandumok irídiummal stabil komplexeket képeznek. Az előállított komplexek aktív katalizátorai a ketonok hidrogénezésének, transzfer hidrogénezésének és a szekunder alkoholok dehidrogénezésének. Nagy nyomás alkalmazása nélkül, atmoszférikus nyomáson megvalósítottam az 1-feniletanol/acetofenon hidrogéntároló katalitikus ciklust. A két folyamatot a H₂ gáz irányított hozzáadásával szabályoztam.

Az eredmények gyakorlati felhasználását elsősorban a hidrogénben való energiatárolásban várhatjuk. A ketonok hidrogénezése abból a szempontból is fontos, hogy a reakció termékei az alkoholok, amelyek gyógyszerhatóanyagok, aromák, illatanyagok, valamint növényvédőszerkei építőelemei.

V. Tudományos közlemények

Az értekezés témájához kapcsolódó közlemények

Angol nyelvű közlemények nemzeti folyóiratban:

1. Krisztina Orosz, Gábor Papp, Ágnes Kathó, Ferenc Joó, Henrietta Horváth; **Strong Solvent Effects on Catalytic Transfer Hydrogenation of Ketones with [Ir(cod)(NHC)(PR₃)] Catalysts in 2-Propanol-Water Mixtures**, *Catalysts*, **2020**, *10* (1), 17. (IF: 3,444)
2. Krisztina Orosz, Csilla Enikő Czégéni, Antal Udvardy, Gábor Papp, Natália Marozsán, Ágnes Kathó, Ferenc Joó, Horváth Henrietta; **Synthesis and catalytic application of new [IrCl(cod)]₂(μ²-diNHC)] and [Ir(cod)(sulfonated-phosphine)]₂(μ²-diNHC)] complexes**, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, **2022**, *4*, 1-4. (IF: 1,082)

További közlemények

Angol nyelvű közlemények nemzeti folyóiratban:

1. Henrietta Kovács, Krisztina Orosz, Gábor Papp, Ferenc Joó, Henrietta Horváth; **Immobilization of an Iridium(I)-NHC-Phosphine Catalyst for Hydrogenation Reactions under Batch and Flow Conditions**, *Catalysts*, **2021**, *11* (6), 656. (IF: 3,520)



DEBRECENI
EGYETEM

DEBRECENI EGYETEM
EGYETEMI ÉS NEMZETI KÖNYVTÁR

H-4002 Debrecen, Egyetem tér 1, Pf.: 400
Tel.: 52/410-443, e-mail: publikacio@lib.unideb.hu

Nyilvántartási szám: DEENK/146/2023.PL
Tárgy: PhD Publikációs Lista

Jelölt: Orosz Krisztina Andrea
Doktori Iskola: Kémiai Tudományok Doktori Iskola
MTMT azonosító: 10066114

A PhD értekezés alapjául szolgáló közlemények

Idegen nyelvű tudományos közlemények külföldi folyóiratban (2)

1. **Orosz, K. A.**, Czégéni, C. E., Udvardy, A., Papp, G., Marozsán, N., Kathó, Á., Joó, F., Horváth, H.:
Synthesis and catalytic application of new $\{[\text{IrCl}(\text{cod})](2)(\mu(2)\text{-diNHC})\}$ and $\{[\text{Ir}(\text{cod})(\text{sulfonated phosphine})](2)(\mu(2)\text{-diNHC})\}$ complexes.
Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem. 197 (5-6), 583-586, 2022. ISSN: 1042-6507.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/10426507.2021.2024829>
IF: 1.052 (2021)
2. **Orosz, K. A.**, Papp, G., Kathó, Á., Joó, F., Horváth, H.: Strong Solvent Effects on Catalytic
Transfer Hydrogenation of Ketones with $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{NHC})(\text{PR}_3)]$ Catalysts in 2-Propanol-Water
Mixtures.
Catalysts. 10 (1), 17-18, 2020. EISSN: 2073-4344.
DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/catal10010017>
IF: 4.146





**DEBRECENI
EGYETEM**

**DEBRECENI EGYETEM
EGYETEMI ÉS NEMZETI KÖNYVTÁR**

H-4002 Debrecen, Egyetem tér 1, Pf.: 400

Tel.: 52/410-443, e-mail: publikacio@lib.unideb.hu

További közlemények

Idegen nyelvű tudományos közlemények külföldi folyóiratban (1)

3. Kovács, H., **Orosz, K. A.**, Papp, G., Joó, F., Horváth, H.: Immobilization of an Iridium(I)-NHC-Phosphine Catalyst for Hydrogenation Reactions under Batch and Flow Conditions. *Catalysts*. 11 (6), 1-11, 2021. EISSN: 2073-4344.
DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/catal11060656>
IF: 4.501

A közlő folyóiratok összesített impakt faktora: 9,699

**A közlő folyóiratok összesített impakt faktora (az értekezés alapjául szolgáló közleményekre):
5,198**

A DEENK a Jelölt által az iDEa Tudóstérbe feltöltött adatok bibliográfiai és tudásmetryiai ellenőrzését a tudományos adatbázisok és a Journal Citation Reports Impact Factor lista alapján elvégezte.

Debrecen, 2023.05.10.

