

Műegyetem 1782

Egy sokoldalú organokatalitikus ionos folyadék – szén-dioxid redukció?

TDK dolgozat

Készítette: Kelemen Zsolt
vegyésszmérnöki MSc. I. évfolyam

Témavezető: Dr. Hollóczki Oldamur
tudományos munkatárs, BME Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék

Konzulens: Dr. Nyulászi László
egyetemi tanár, BME Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék

Dr. Nagy József
egyetemi docens, BME Szerves Kémia és Technológia Tanszék

Dr. Pasinszki Tibor
egyetemi tanár ELTE Szervetlen Kémia Tanszék

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Vegyésszmérnöki és Biomérnöki Kar

2011.

Szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Hollóczy Oldamurnak és konzulenseimnek Nyulászi Lászlónak, Nagy Józsefnek és Pasinszki Tibornak a sok tanácsért, türelemért és odafigyelésért, amellyel munkámat segítették. Köszönet illeti még Timkó Gyulánét, aki tanácsaival segítette preparatív munkámat.

Tartalomjegyzék

<u>I. Felhasznált rövidítések jegyzéke</u>	<u>4.</u>
<u>II. Bevezetés</u>	<u>5.</u>
<u>III. Irodalmi áttekintés</u>	<u>6.</u>
<u>III.1. A karbének, mint katalizátorok</u>	<u>6.</u>
<u>III.2. Karbének és ionos folyadékok</u>	<u>12.</u>
<u>III.3. Célkítűzések</u>	<u>15.</u>
<u>IV. Alkalmazott kvantumkémiai számítások</u>	<u>16.</u>
<u>V. Eredmények</u>	<u>17.</u>
<u>VI. Összefoglalás</u>	<u>32.</u>
<u>VII. Kísérletek részletes leírása</u>	<u>33.</u>
<u>VII. 1. Általánosságok</u>	<u>33.</u>
<u>VII.2. Kísérletek</u>	<u>33.</u>
<u>VII.3. A termékek analitikai jellemzői</u>	<u>40.</u>
<u>VIII. Irodalmi hivatkozások</u>	<u>42.</u>

I. Felhasznált rövidítések jegyzéke

NHC: nitrogén heterociklusos karbén

Ad: adamantil-csoport

Mes: mezitil-csoport (2,4,6-trimetilfenil-csoport)

EMIM-Ac: 1-etil-3-metilimidazólium-acetát

MEMIM-Ac: 1,3-dimetilimidazólium-acetát

DBU: 1,8-diazabiciklo[5.4.0]undec-7-én

Me: metil-csoport

Et: etil-csoport

Tf: triflourmetilszulfonát-csoport

VRK: vékonyréteg-kromatográfia

Hlg: halogén

DFT: (Density Functional Theory) sűrűségfunkcionál elmélet

B3LYP, MPW1K, M06-2X: DFT hibrid-funkcionálok

BSSE: báziskészlet szuperpozíciós hiba

IR spektroszkópia: infravörös spektroszkópia

NMR: mag mágneses magrezonancia

ATR IR: (Attenuated Total Reflection IR) gyengített teljes reflexiós IR

II. Bevezetés

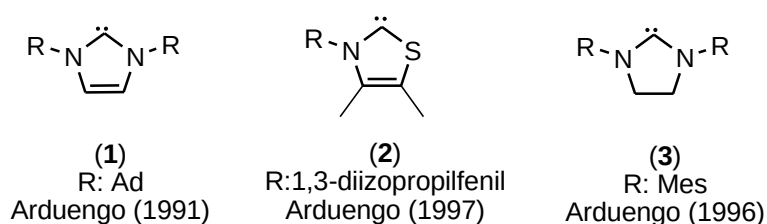
Az ionos folyadékok kémiája az utóbbi évtizedekben intenzíven kutatott területté vált,¹ köszönhetően e vegyületek érdekes fizikai-kémia tulajdonságaiknak, illetve széleskörű felhasználhatóságuknak.² Noha az ionos folyadékokat kémiai reakciókban általában oldószerként¹ használják, az imidazólium alapú ionos folyadékok esetén a kation külső bázissal való deprotonálása után keletkező karbén számos reakciót katalizálhat.³

Kutatócsoportunk korábbi eredményei alapján a karbének keletkezésének lehetősége az imidazólium-só anionjának bázikus karakterétől függ. A számításokkal összhangban 1-etil-2-metilimidazólium-acetát (EMIM-Ac) ionos folyadék gőzében a kationról anionra történő protonátmenettel keletkező karbének jelenlétét fotoelektron- és tömegspektroszkópiás vizsgálatokkal sikeresen alátámasztották.⁴ E kísérleti tapasztalat alapján felmerül a kérdés, hogy vajon a fenti ionos folyadékban külső bázis hozzáadása nélkül lehet-e jelen a karbén akkora koncentrációban, hogy a karbénekre jellemző katalitikus hatást figyelhessünk meg, és így az EMIM-Ac a benne jelenlévő karbéneknek köszönhetően nem csak az ionos folyadékok előnyös tulajdonságaival, hanem ezen túlmenően katalitikus hatással is rendelkezzen.

III. Irodalmi áttekintés

III.1. A karbének, mint katalizátorok

Karbének két vegyértékű szénatomot tartalmazó, azaz hipovalens vegyületek, amelyek nem csak különleges szerkezeti tulajdonságaik miatt, hanem katalitikus felhasználásaiknak köszönhetően is napjaink egyik leginkább kutatott vegyületcsaládjává⁵ váltak. E vegyületek közül kiemelkedő jelentőségűek az ún. N-heterociklusos karbének (NHC) (**1. ábra**),⁵ illetve közülük az imidazol-2-ildén⁶ (**1**), amelynek egyes származékai az eddig előállított karbének közül a legnagyobb stabilitással rendelkeznek,⁷ inert atmoszférában átkristályosíthatók, megolvaszthatók és évekig tárolhatók.⁶



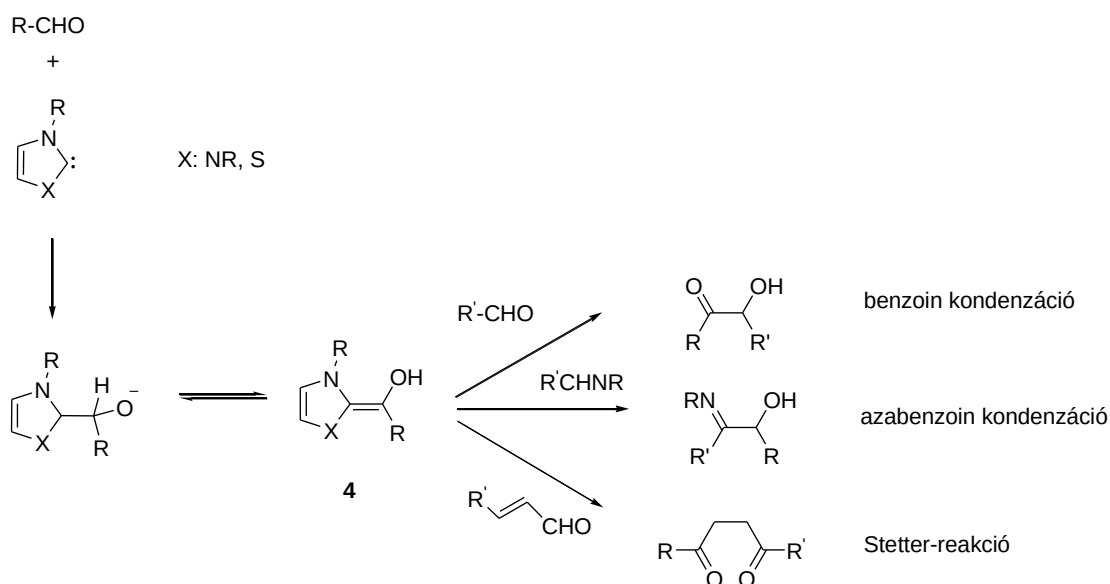
1. ábra: Stabil karbének

Egyes karbén fémkomplexek ma már ipari folyamatokban is használt katalizátorok^{8,9} (pl: a Grubbs II katalizátor¹⁰), jelentőségüket az e vegyületekhez köthető két Nobel-díj (Fischer* - 1973; Schrock, Chauvin, Grubbs - 2005) is mutatja. Az átmenetifém-komplexeik reakcióiban a karbének csupán ligandumok, így közvetlenül nem vesznek részt a reakcióban, ám a szabad karbének hipovalens szénatomján elhelyezkedő magános pár és az üres pálya az átmenetifémekhez hasonló szerkezetet kölcsönöz e vegyületeknek,¹¹ így azok önmagukban is képesek ún. organokatalitikus reakciókat katalizálni.¹²

E reakciók közül talán a legismertebb az úgynevezett „umpolung” katalízis, mely során a karbén „átfordítja” az adott funkciós csoport szokásos polarizációs viszonyait, ezáltal a bruttó folyamatban egy δ^+ funkciós csoport összekapcsolható egy másik δ^+ egységgel,¹³ ami a szintetikus kémiában kiemelt fontosságú C-C kapcsolási reakciókat

* Noha E. O. Fischer (Wilkinsonnal megosztva) a fémorganikus vegyületek területén végzett munkájáért, különös tekintettel a szendvicsvegyületekkel kapcsolatban elért eredményeikért kapták a Nobel-díjat, Fischer Nobel-előadását új eredményeiről, a karbén komplexekről tartotta

tesz lehetővé. Erre az elvre számos reakció épül, így például a 2. ábrán látható benzoin (és azabenzoin) kondenzáció,¹⁴ valamint a Stetter¹⁵ (vagy Stetter-Michael) reakció.



2. ábra: Szabad karbén katalizált reakciók

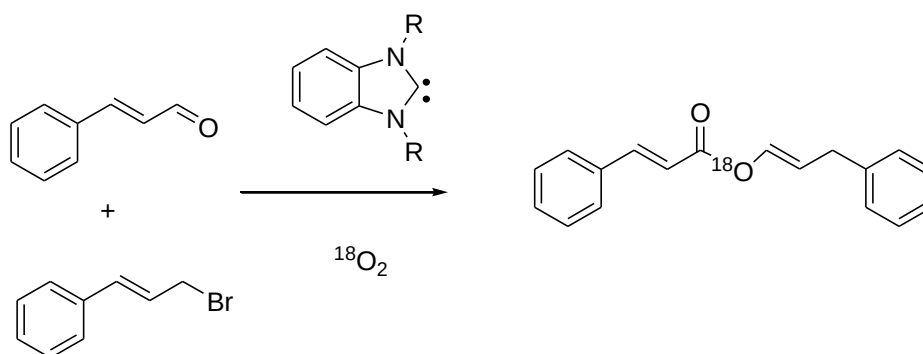
A benzoin kondenzáció¹⁴ során két aldehidből α-hidroxi-ketonok, míg a Stetter-reakcióban¹⁵ aldehidből és α,β-telítetlen oxovegyületekből öttagú heterociklusok előállításához prekursorként is felhasználható 1,4-bifunkciós vegyületek (1,4-diketonok, 4-ketoészterek, 4-ketonitrilek) állíthatók elő. A klasszikus, cianid ionokkal katalizált benzoin kondenzációval ellentétben (melyet Wöhler és Liebig írt le először 1832-ben)¹⁴ karbénekkel nem csak aromás, hanem alifás aldehidek kondenzációja is megvalósítható,¹² továbbá szükségtelenné válik az igen mérgező, és nehezen kezelhető cianidok használata.

Érdemes megemlíteni a karbének biológiai jelentőségét is, mely a B₁ vitamin (tiamin) által katalizált biokémiai folyamatokhoz köthető.¹⁶ A szénhidrátok lebontásában jelentős szerepet betöltő transzketoláz enzimben a tiamin egy a benzoin kondenzációval analóg reakciót katalizál, melyben két cukormolekula között egy két szénatomos egység mozgatása történik. Breslow a tiamin és más tiazólium sók benzoin kondenzációt katalizáló hatása, valamint cianiddal katalizált benzoin kondenzáció akkor már ismert mechanizmusa alapján javaslatot tett a karbénekkel katalizált benzoin kondenzáció,¹⁴ és a transzketoláz reakció mechanizmusára (2. ábra) melyben egy karbén intermediert (melyet ő karbanionnak nevezett), és a később róla elnevezett Breslow-intermediert (4) feltételezte.¹³

A fenti reakciók mellett az utóbbi néhány évben több közlemény¹⁷⁻²² jelent meg a karbénok aldehidek savvá történő oxidációját katalizáló hatásával kapcsolatban. E reakciót különösen érdekessé teszi, hogy két közlemény szerint oxidálószerként szén-dioxidot használtak.^{21,22} E folyamat a közvetlen kémiai érdekessége mellett lehetőséget kínál a szén-dioxid megkötésére, és akár könnyen hozzáférhető szénforrásként történő felhasználásra is.²³ Amíg a karbén katalizátor szerepét illetően egyetértés mutatkozik, a szén-dioxid oxidáló szerepét vitatják,¹⁷⁻¹⁸ a melléktermékként keletkező szén-monoxid kimutatásakor palládium-acetát palládiummá történő redukcióját nem fogadva el egyértelmű bizonyítékként.¹⁷

A szén-dioxid oxidáló hatását ellenőrizendő fahéjaldehid karbén katalizálta oxidációját levegőn, valamint nitrogén illetve szén-dioxid atmoszférában is elvégezték.¹⁸ A kitermelés levegőn volt a legnagyobb, míg szén-dioxid atmoszférában ennek mintegy fele. Érdekes módon egy ekvivalens mennyiségű víz jelenlétében még nitrogén atmoszférában is megtörtént az oxidáció. Bár ebből a kísérletből egyértelműen látszik, hogy a víznek szerepe van a reakcióban, nem ad választ arra, hogy az aldehidet milyen vegyület oxidálta.

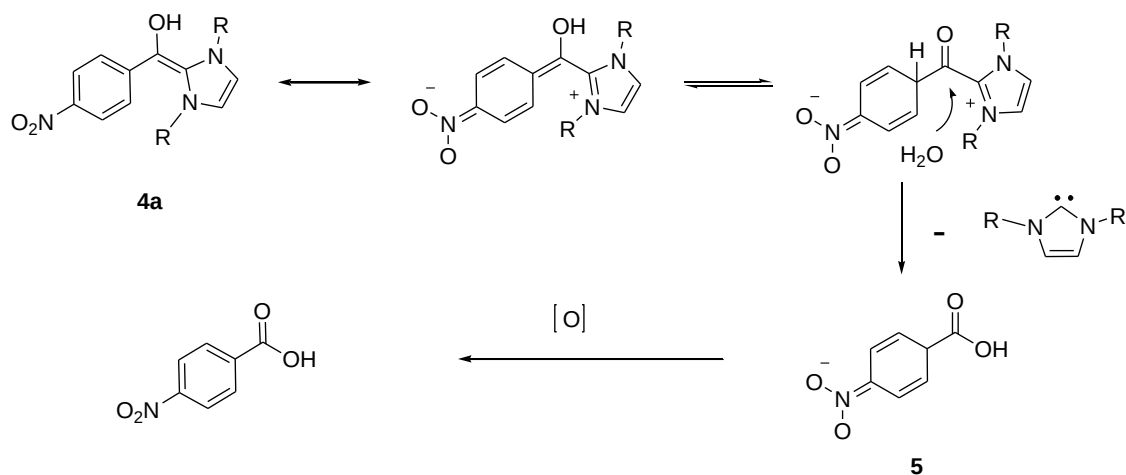
Egy másik kutatócsoport az oxigénnel történő oxidációt egyértelműen igazolta karbén katalizálta oxidatív észteresítési (3. ábra) reakcióban, amiben $^{18}\text{O}_2$ -t használtak.²⁰ Noha az ^{18}O beépülése alapján az oxigén oxidáló hatását sikeresen bizonyították, ezzel a szén-dioxid oxidáló hatását nem zárták ki.



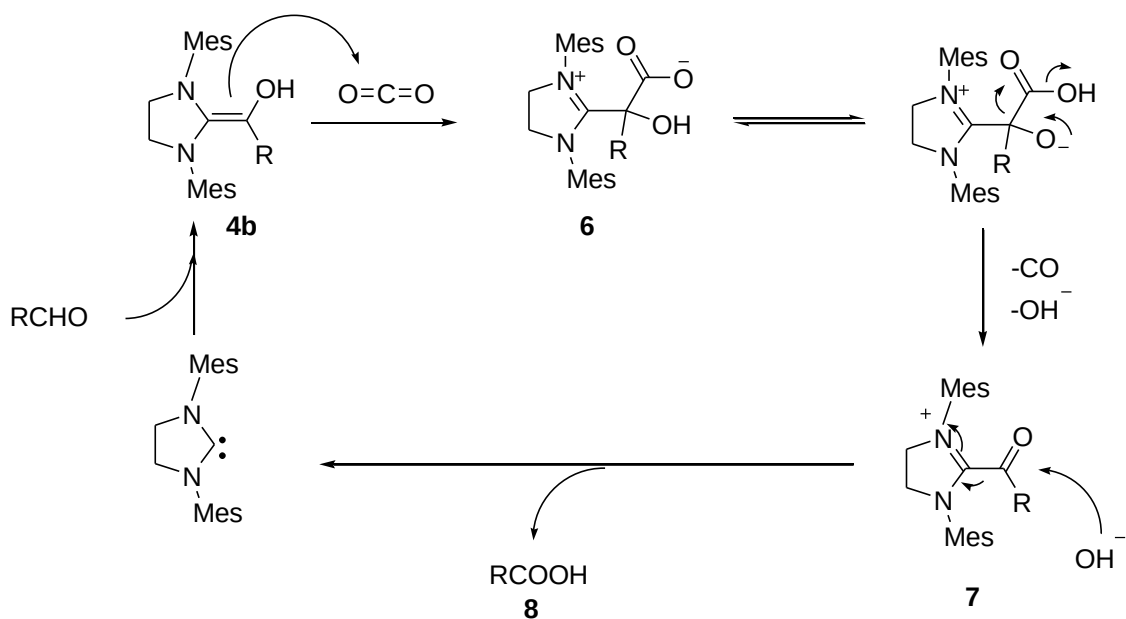
3. ábra: Oxidatív észteresítés karbén katalízis mellett $^{18}\text{O}_2$ jelenlétében

Szulfoxialkil-helyettesített karbén katalizátorok jelenlétében aerob körülmények között a 4-nitrobenzaldehyd a megfelelő karbonsavvá oxidálódott.¹⁹ A reakció mechanizmusára (4. ábra) tett javaslat alapján a keletkező Breslow-intermedier

tautomerére (**4a**) a vízmolekula nukleofilként betámad, a keletkező **5** köztiterméket pedig a feltételezések szerint a levegő oxigénje oxidálja.



4. ábra: Aldehidek oxigénnel történő karbén katalizálta oxidációjának egyik feltételezett mechanizmusa

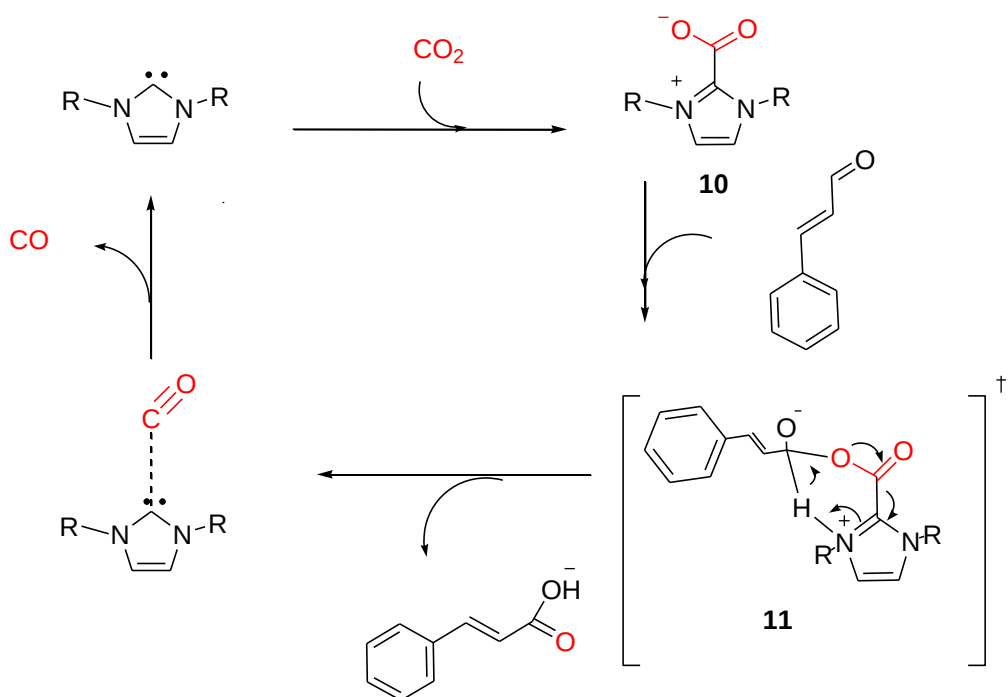


5. ábra: Egy lehetséges mechanizmus aldehidek szén-dioxiddal való oxidációjára

A szén-dioxiddal történő oxidáció feltételezett mechanizmusában²¹ (**5. ábra**) a keletkező **4b** Breslow-intermedier kapcsolódik a szén-dioxid szénatomjához, és a keletkező **6** köztitermék – ami egy α -oxosav és karbén adduktjaként értelmezhető – szén-

monoxidot és hidroxid-iont veszítve adja a **7**-et, melyhez egy hidroxid-ion kapcsolódása és az azt követő disszociáció után a **8** sav, és a karbén keletkezik. Alkoholok jelenlétében a sav helyett annak észterei képződnek, ami a fenti mechanizmus alapján alkoholátok **7**-tel való reakciójával magyarázható. Ezen észterek savból és alkoholból való közvetett képződése a közeg nagy bázikussága miatt nem valószínű (a karbén *in situ* generálásához DBU-t használtak). E mechanizmust támasztja alá, hogy fenilglioxálsavból (amiből a karbénaddíciót követően **6** keletkezik) kiindulva CO kilépéssel az egy szénatommal rövidebb karbonsav (benzoesav) keletkezik.

Zhang és munkatársai fahéjaldehid szén-dioxiddal való oxidációjára ezzel szemben az **6. ábrán** látható mechanizmust javasolták.²² A fent leírt mechanizmussal ellentétben itt első lépésként **10** karbén-szén-dioxid addukt kialakulását tételezik fel, ami **11** átmeneti állapot 1-5 H-átmenetét követően alakítja ki a megfelelő karbonsav származékot. Kvantumkémiai számításaik szerint a folyamat exoterm, $\Delta E = -7$ kcal/mol (B3LYP/6-31+G*).

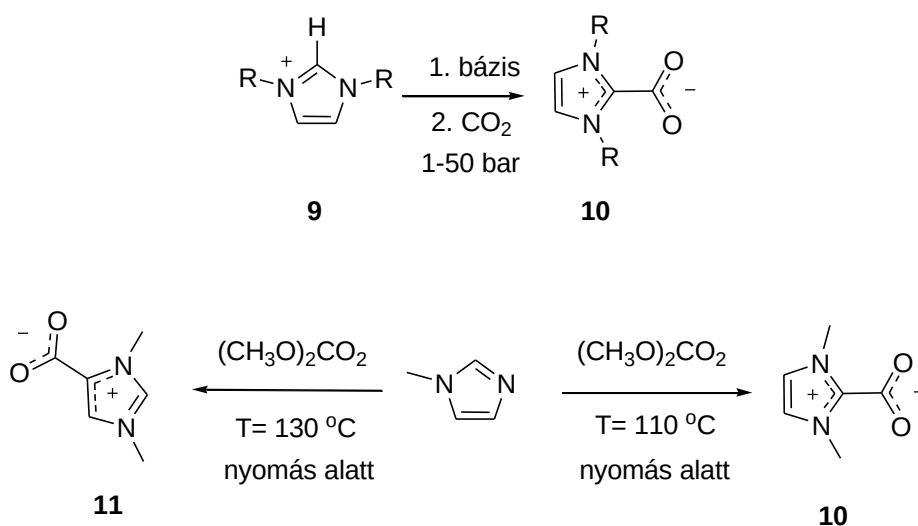


6. ábra: Zhang és munkatársai által javasolt mechanizmus aldehidek szén-dioxiddal való oxidációra

A szén-dioxiddal való reakció lehetőségét, illetve a Zhang által javasolt mechanizmust (**6. ábra**) nagymértékben alátámasztja, hogy karbének szén-dioxiddal

valóban a **10**-hez hasonló adduktokat képeznek.^{24,25} Ugyanakkor Nair és munkatársai²¹ szerint nem játszódik le reakció **10** és aldehid között, azonban sajnálatos módon e kísérletben nem adtak meg reakciókörülményeket. Érdekes módon azonban nem csak **10**-hez hasonló, a szén-dioxidot 2-es helyzetben tartalmazó szerkezeteket, hanem a körülmények változtatásával a szén-dioxid az imidazol gyűrű 4-es helyzetű szénatomjához is kapcsolódhat.²⁵ Míg imidazólium-sók oldatába erős bázis (kálium-*terc*butoxid, kálium-bisz(trimetilszilil)amid) hozzáadása után szén-dioxidot vezetve (legtöbbször 20-50 atm túlnyomással) **10** keletkezik, N-metilimidazolt dimetilkarbonáttal magas hőmérsékleten és nyomáson reagáltatva a körülményektől függően mindkét termék keletkezéséről beszámoltak.²⁵ Bár a reakció hőmérsékletére vonatkozóan az irodalom meglehetősen pontatlan,^{24,25} az irodalmi adatok elemzése alapján úgy tűnik, hogy magasabb hőmérsékleten (130 °C felett) **11**, míg alacsonyabb hőmérséklet esetén (100 °C alatt) **10** a főtermék (7.ábra).

10 stabilitása függ a nitrogénatomon lévő szubsztituensek nagyságától.²⁶ Kis helyettesítő csoportok (Me, Et, stb.) esetén a folyamat reverzibilis és enyhe hőközlés hatására disszociáció történik, tehát a kapcsolódás energiája kicsi, míg nagyobb térkitöltésű csoportok esetén a disszociáció csak nagyobb hőmérsékleten játszódik le. E munkában azonban érdekes módon a 4-es helyzetben történő helyettesítésről nem számoltak be.



7. ábra: Különböző imidazólium-karboxilát előállítási lehetőségek

A reakció körülményeire (nyomás, hőmérséklet) vonatkozó irodalmi adatok ellentmondásai miatt a szén-dioxid – NHC addukt(ok) kialakulása, stabilitása további, alapos vizsgálatokra szorul.

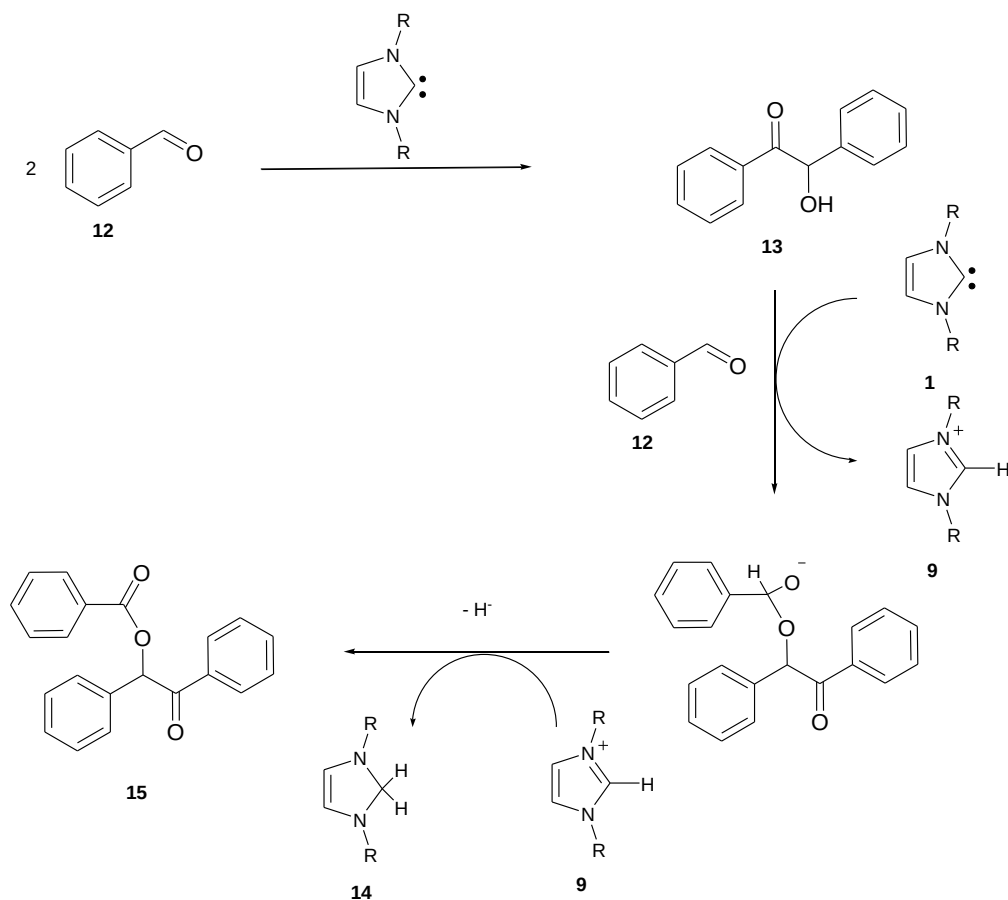
III.2. Karbének és ionos folyadékok

A karbének általában, és ezen belül az imidazol-2-ilidének igen bázikusak ($pK_a=16-20$),²⁷ ezért könnyen protonálódnak. Az imidazol-2-ilidénkből így imidazólium-sók képeződnek, melyek megfelelő anionokkal (jellemzően BF_4^- , PF_6^- , Ac^- , $ROSO_3^-$ és NTf_2^-) 100 °C alatt is folyadék halmazállapotú sókat, ionos folyadékokat¹ alkotnak.

E vegyületek sokszor igen széles hőmérséklet tartományban stabilak, ionos jellegüknél fogva tenziójuk elhanyagolható, általában nem gyúlékonyak és nem robbanásveszélyesek, ezért számos eljárásban kiváló alternatívái a hagyományos molekuláris oldószereknek.¹ Ennek megfelelően elterjedten használják őket pl. napelemekben vagy akkumulátorokban elektrolitként,^{2a} az új technológia extrém körülményei között,^{2b} elválasztástechnikában,^{2c} illetve a papírgyártás során a cellulóz tisztításában.^{2d} A fenti felhasználásokon túl kiemelkedő fontosságú az ionos folyadékok reakciók oldószereként¹ való alkalmazása, hiszen e nem illékony folyadékok használatával a környezet oldószerekkel való terhelése jelentősen csökkenthető, így a különböző szintetikus eljárások sok esetben „zöldebbé” tehetők. Figyelembe véve a zöld kémia utóbbi évtizedben való előretörését, nem meglepő, hogy számos eddig ismert reakciót ionos folyadékokban is megvalósítottak, így pl. a Heck,²⁸ Diels-Alder,²⁹ és Friedel-Crafts reakciókat,³⁰ valamint különböző katalitikus hidrogénezéseket.³¹ E reakciók sok esetben a környezetvédelmi szempontok mellett a nagyobb kitermelés, illetve egyéb, technológiai előnyök miatt is jóval eredményesebben végezhetők el, mint a hagyományos oldószerekben.¹

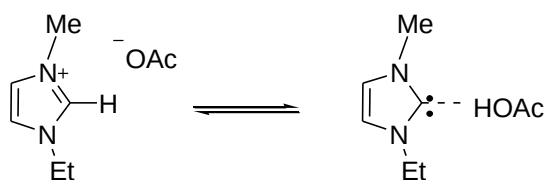
Habár az ionos folyadékok legtöbb esetben csak oldószerként vesznek részt a reakciókban, imidazólium alapú ionos folyadékok esetén külső bázis (Et_3N , DBU, NaOMe) hozzáadásával,³² vagy elektrokémiai redukció³³ után a keletkező imidazol-2-ilidén (organo)katalitikus reakciókban is részt vehet, és katalizálhatja például a fent említett benzoin kondenzációt, vagy Stetter-reakciót. Érdekes módon Orsini és munkatársai 1-butil-3-metilimidazólium-tetrafluoroborát ionos folyadékból elektrokémiai redukcióval előállított karbénket benzaldehiddel reagáltatva a benzoin kondenzáció mellett egyéb reakciókat is megfigyelt, melyekben 1,3-dialkyl-2,3-dihidroimidazol (**14**) és

(2-oxo-1,2-difeniletíl)-benzoát (**15**) keletkezett. E folyamatra a **8. ábrán** látható mechanizmust javasolták.^{33b}



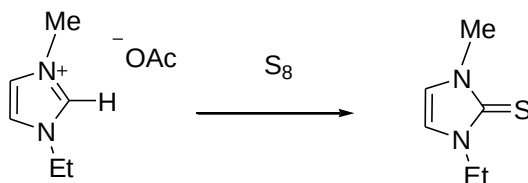
8. ábra: Orsini és munkatársai által feltételezett reakciók

A fentiekből látható, hogy a karbének és az ionos folyadékok kémiája közvetlenül kapcsolódik egymáshoz, amely kapcsolat – az elektrokémiai redukciótól eltekintve – bázikus közegben figyelhető meg. Éppen ezért bázikusabb anionokkal rendelkező imidazólium-sók esetén elképzelhető, hogy az ionos folyadékban külső bázis hozzáadása nélkül is karbének keletkezzenek. Ezzel összhangban, kutatócsoportunkban számítási kémiai módszerek segítségével megállapították,⁴ hogy az anion bázicitását növelve gőzfázisban valóban karbének keletkezhetnek. Ennek megfelelően a fenolát, acetát, propionát ionok jelenlétében egy protonátmenetet követően egyensúly alakulhat ki egy karbén-sav hidrogénhidas szerkezet és az ionos folyadékok gőzéire általában jellemző ionpár ionos szerkezete között (**9. ábra**).³⁴



9. ábra: Az EMIM-Ac-ban kialakuló egyensúly

A fenti bázikus anionokat tartalmazó ionos folyadékok közül kiemelt jelentőségű az ipari méretekben használt 1-etil-3-metilimidazólium-acetát amelyre a protontranszfer energiája igen kicsi. E vegyület gőzében a kationról az anionra való protonátadást kutatócsoportunkban fotoelektron- és tömegspektroszkópiás vizsgálatokkal támasztották alá.⁴ Noha e módon sikerült a gázfázisban jelenlévő karbén jelenlétét kimutatni, a folyadékfázisban az ionok közötti kölcsönhatások miatt valószínűleg az ionos szerkezet stabilizálódhat, ezért a gőz összetételéből nem feltétlenül következtethetünk a karbének folyadékban való jelenlétére. Ezen óvatosság jogosságát támasztja alá, hogy bár az EMIM-Ac folyadékfázisú IR spektruma ismert, karbénre utaló nyomokra nem bukkantak.³⁵



10. ábra: EMIM-Ac reakciója elemi kénnel

Elemi kén^{36(a)} és palládium-acetát³⁶ EMIM-Ac-tal való kevertetésével a karbénrel való reakció termékeként értelmezhető vegyületeket izoláltak, amely a spektroszkópiai adatokkal ellentétben a karbének folyadékfázisban való jelenlétére utal. Ezek alapján felmerül a kérdés, hogy az 1-etil-3-metilimidazólium-acetátban feltehetően képződő karbén koncentrációja elegendően nagy-e ahhoz, hogy organokatalitikus reakciókat külső bázis hozzáadása nélkül is megvalósíthassunk benne.

III. 3. Célkitűzések

Dolgozatomban az EMIM-Ac-ban esetlegesen jelenlévő karbének katalitikus hatásának vizsgálatát mutatom be. Munkám során elméleti kémai számításokkal vizsgáltam, hogy több ion jelenléte hogyan befolyásolja a karbén keletkezésének lehetőségét az EMIM-Ac-ban, majd a karbénekre jellemző néhány katalitikus reakció vizsgálatát végeztem el. A benzaldehyd több reakcióban is részt vehet, ennek megfelelően vizsgáltam a benzoin kondenzáció végbemenetelét, illetve a benzaldehyd levegőn, továbbá szén-dioxid jelenlétében végbemenő karbén-katalizálta oxidációját benzoessavvá. Tekintettel a szén-dioxid felhasználásával végbemenő oxidációs folyamat jelentőségére, valamint az NHC és szén-dioxid közötti kölcsönhatás tisztázatlan kérdéseire, vizsgáltam a szén-dioxid és az imidazólium-acetát kölcsönhatását is.

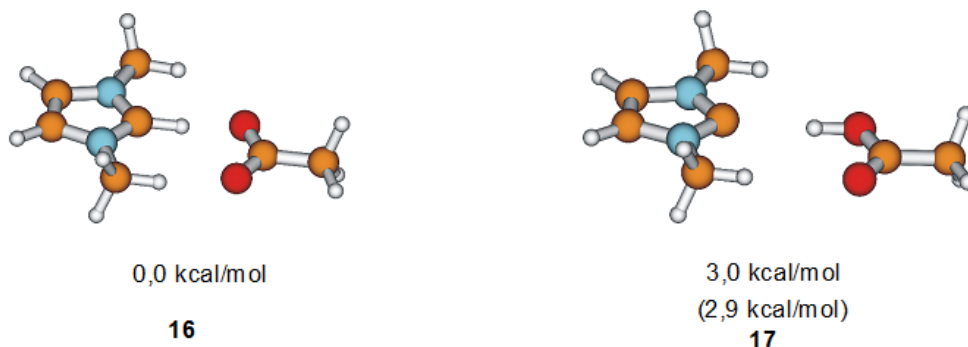
IV. Alkalmazott kvantumkémiai számítások

Számításaimat sűrűségfunkcionál elméleten alapuló (DFT) B3LYP/6-31+G* számítási szinten végeztem el. A B3LYP funkcionált előszeretettel használják, miután sok rendszerre elfogadható eredményt ad, ám pontosságát újabban többen megkérdőjelezi, ezért az utóbbi években kifejlesztett MPW1K és M06-2X DFT funkcionálokkal is végeztem számításokat. Minden számítást Gaussian 03 és Gaussian 09 programcsomaggal végeztem.

V. Eredmények

A kutatócsoport korábbi számításai alapján az izomerek relatív energiáját az oldallánc hossza nem befolyásolta,⁴ ezért számításaim során a gyakorlati szempontból érdekes EMIM-Ac-ot az 1,3-dimetilimidazólium-acetáttal modelleztem.

Az egy ionpárból álló rendszert – ami a gőzfázis modelljének tekinthető – kutatócsoportunk előzetesen már vizsgálta (lásd **III.** fejezet), de az adatok jobb összehasonlíthatósága érdekében ezeket a számításokat újra elvégeztem. Az **17** izomer energiája B3LYP/6-31+G* szinten 3,0 kcal/molal (EMIM-Ac esetén 2,9 kcal/mol) nagyobb az ionos **16** szerkezetnél (**11. ábra**). Megbízhatóbb kvantumkémai módszerek használatával (MP2/6-311+G**, B3LYP/aug-cc-pVTZ, MPW1K/aug-cc-pVTZ) használatával a H-hidas szerkezet relatív energiája lecsökken és a számítások pontosságánál kisebb 0,1 kcal/mol nagyságrendű energiakülönbségek adódnak.⁴ Gőzfázisban fotoelektron- és tömegspektroszkópiás mérések alapján a H-hidas szerkezet a stabilabb.⁴ Folyadékfázisban a környező ionokkal való kölcsönhatás következtében az ionos szerkezet várhatóan stabilizálódik a H-hidas szerkezethez képest.

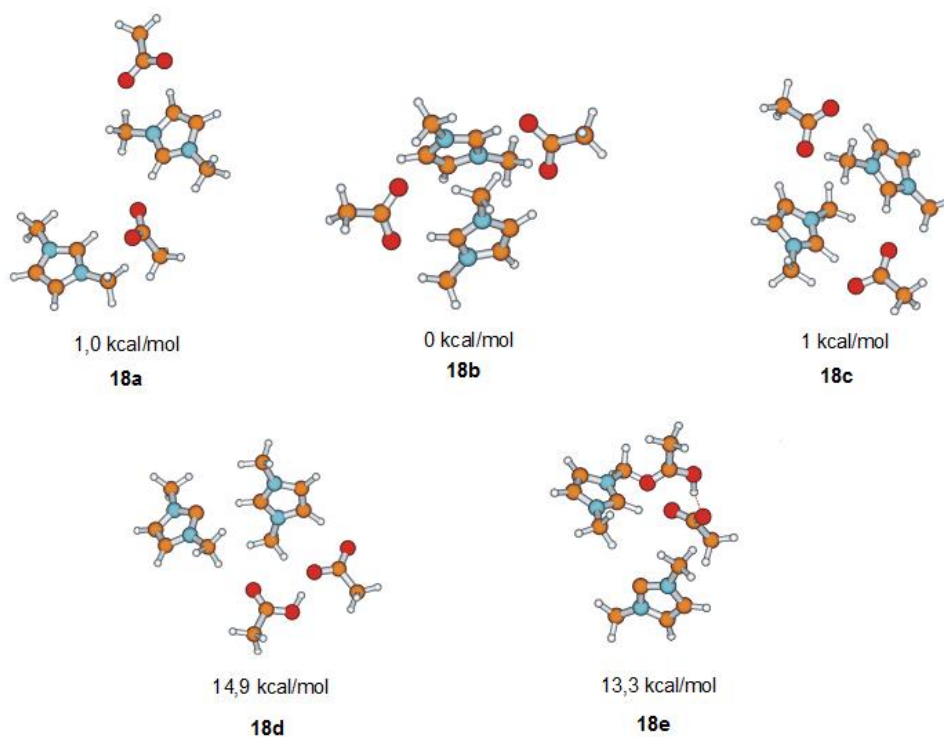


11. ábra: MEMIM-Ac egy ionpárjából álló rendszer lehetséges izomerjei és azok **16**-ra vonatkoztatott relatív energiái B3LYP/6-31+G* szinten (zárójelben az EMIM-Ac-ra vonatkozó érték)

Ennek felderítésére megvizsgáltam, hogy egy második ionpár jelenléte a két izomer relatív energiáját (**1. táblázat**), vagyis a karbén képződését milyen mértékben befolyásolja. A lehetséges izomerek (**12. ábra**) közül a legstabilabbnak a **18b** szerkezet (**11. ábra**) adódott, melyben az ellentétes töltésű ionok egymással szemben helyezkednek el, noha a másik két vizsgált szerkezet energiája is hasonló értékeket kaptam. A stabilizáló

kölcsönhatás mértékét **16+16→18b** reakció energiájával is meg lehet becsülni, melyre valóban igen nagy, 16,7 kcal/mol érték adódott (a BSSE figyelembe vétele nélkül). A **18a-c**-ből az egyik imidazólium kationról az acetátra történő protonátadással levezethető, karbén tartalmazó szerkezetek energiája a várakozásoknak megfelelően, mintegy 13-15 kcal/mollal (B3LYP/6-31+G*) nagyobbak adódtak a legstabilabb ionos **18b**-hez képest. Ez a különbség – összhangban előzetes várakozásainkkal, illetve a karbén jelenlétére utaló spektroszkópai adatok hiányával³⁵ – jóval nagyobb, mint egyetlen ionpár esetén, aláhúзва azon kérdésfelvetés jogosságát, hogy az ionos folyadékban rendelkezésre állhat-e katalitikus aktivitáshoz szükséges karbén koncentráció. A folyadék pontosabb modellezésére természetesen kettőnél több ionpár figyelembe vételére van szükség, s további információk nyerhetők molekuladinamikai szimulációkból is. Ezen vizsgálatok a kutatócsoportban folyamatban vannak, azonban túlmutatnak a jelen TDK munka keretein.

Érdemes kiemelni, hogy az fent tárgyalt energiakülönbségek az entrópia hatását nem tartalmazzák, s ez várhatóan a karbén keletkezésének kedvez. E feltételezés, illetve a Boltzmann-eloszlás hőmérsékletfüggése alapján a hőmérséklet növelése várhatóan a karbén kialakulásának kedvez.



12. ábra: A dimetilimidazólium-acetát két ionpárból álló rendszereinek lehetséges izomerjei és azok **18b**-re vonatkoztatott relatív energiái B3LYP/6-31+G* szinten

szerkezet	MEMIM		
	B3LYP/6-31+G*	MPW1K/6-31+G	M06-2X/6-31+G*
	kcal/mol		
18a	1,0	1,2	0,3
18b	0,0	0,0	0,0
18c	1,0	1,2	0,3
18d	14,9	15,2	15,5
18e	13,3	13,3	12,6

1. táblázat: A MEMIM-Ac két ionpárból álló rendszereinek vizsgált izomerjei és azok **18b**-re vonatkoztatott relatív energiái

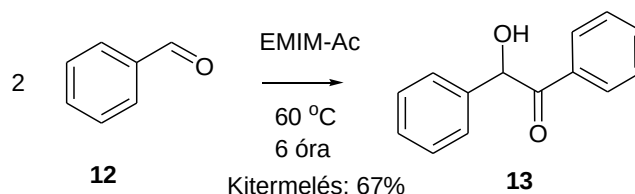
A számítási eredmények ismeretében a kísérleti munkám során az EMIM-Ac katalitikus hatását vizsgáltam a karbén egyik legjellemzőbb reakcióján, a benzoin kondenzáción keresztül. A jobb reprodukálhatóság érdekében a kiindulási anyagokat a szennyeződésektől minden esetben megtisztítottam, ám a jelen ionos folyadék esetén az ionos folyadékok desztilláláshoz általában szükséges nagy vákuum (0,001mbar) és magas hőmérséklet (200 °C feletti),^{2b} valamint az 1-etil-2-metilimidazólium-acetát alacsony bomlási hőmérséklete (175 °C)³⁷ miatt ez igen nehézkes. Ezért desztilláció helyett az EMIM-Ac-ot a benne oldott illékony szennyezőktől – ami főleg a gyártáshoz használt kiindulási anyagok, pl. alkilimidazol-származékok, illetve a levegőből beleoldódott gázok és víz volt – vákuum (0,5 mbar) segítségével tisztítottam meg, majd ezután argon atmoszféra alatt tároltam.

Az ilyen módon tisztított és tárolt ionos folyadékhoz inert atmoszféra alatt benzaldehidet csepegtettem. Míg a bázis segítségével előállított karbénnel katalizált reakciók esetén már szobahőmérsékleten is lejátszódik a reakció, jelen esetben a benzoin kondenzáció csak 60 °C-on volt megfigyelhető. Ezen a hőmérsékleten 6 órán át történő kevertetéssel jó kitermeléssel (67%) benzoint (**13**) kaptam (**13. ábra**). E megfigyelés azzal is magyarázható, hogy – a számításokkal összhangban – a karbén katalitikus hatáshoz szükséges mennyiségben való keletkezéséhez a hőmérséklet emelésére van szükség.

Azt igazolandó, hogy az ionos folyadék hatása valóban katalitikus 1:10 arányra csökkentettem az ionos folyadék:benzaldehyd arányt. E kísérletekben döntő jelentőségű

volt, hogy a benzaldehid tartalmaz-e nyomnyi mennyiségű benzoesavat, hiszen e szennyező bevitelével csökken a rendszer bázicitása, ezáltal a karbén koncentrációja, ami a katalitikus hatás csökkenéséhez vezet. Ennek kiküszöbölésére a benzaldehidet desztillálás előtt nátrium-karbonáttal és vízmentes magnézium-szulfáttal kevertettem. Az így tisztított benzaldehidből kiindulva – a katalizátor csökkentett mennyisége ellenére – jobb termelést (75,9%) sikerült elérni, mint az előzőekben

Az ionos folyadékot 1-butil-2-metilimidazólium-acetátra (BMIM-Ac) cserélve e körülmények között hasonló kitermeléssel sikerült elvégezni a reakciót, mutatva, hogy az imidazólium kation oldalláncának hossza a reakciót jelentős mértékben nem befolyásolja.



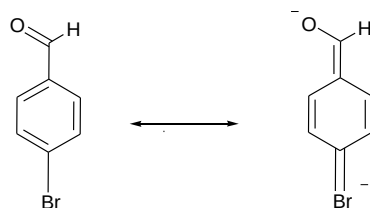
13. ábra: Benzoin kondenzáció

A számítási eredményekből látható, hogy a környezet nagy polaritása jelentősen stabilizálja az ionos izomert (**16**) a karbénnel szemben, hiszen már egy további ionpár jelenlétében is jelentősen eltolódnak a relatív energiaértékek. A karbén koncentrációjának növelésére a közeg polaritását toluol hozzáadásával kívántam lecsökkenteni, ezért a következő kísérletben a benzaldehidet előzetesen toluolban oldottam. A toluolos oldatot az ionos folyadékhoz csepegtetve azonban kétfázisú rendszert kaptam, így a várakozásokkal ellentétben toluol jelenléte mellett sem sikerült szobahőmérsékleten reakciót megfigyelni. Melegítéssel azonban (60 °C-on) ez esetben is a tiszta ionos folyadéknál tapasztaltakhoz hasonló kitermeléssel ment végbe a reakció. A toluol jelenlétében a reakció könnyebben nyomonkövethető volt VRK segítségével, miután nem a viszkózus, ezáltal nehezen felcseppenthető ionos folyadékos fázisból kellett mintát venni.*

* A kizárólag a toluolos fázisból való mintavétel hibája lehet, hogy az ionos folyadékban esetleg jobban oldódó termékek nem detektálhatóak, azonban az összes kísérletben feldolgozásra került mindkét fázis, és azokban az előzetesen megfigyelt termékek mellett más vegyületet nem találtam.

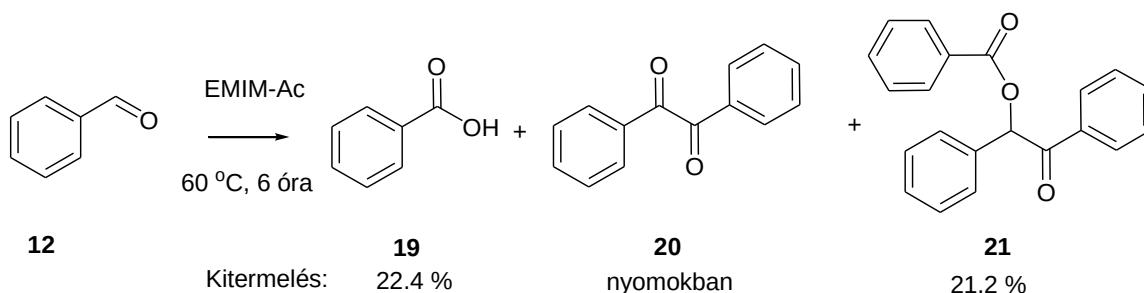
A hozzáadott szerves oldószer esetleges hatását tovább vizsgálándó a kísérletet az EMIM-acetáttal jól elegyedő diklórmétán jelenlétében is elvégeztem. Érdekes módon ebben a rendszerben a reakció az előző kísérletekben használt hőmérsékletnél alacsonyabb, reflux hőmérsékleten (40 °C) nem játszódott le, ami azt mutatja, hogy az apoláros oldószerrel való elegyítéssel a reakció által igényelt hőmérséklet nem csökkenthető jelentős mértékben.

A reakció általános felhasználhatóságát megvizsgálándó a szubsztráton való helyettesítés hatását is megvizsgáltam. 4-izopropilbenzaldehyd esetén a kitermelésben nem történt jelentős változás, 4-brómbenzaldehyddel kis mértékben csökkent az alapmolekulával való reakcióhoz képest, míg a 4-fluorbenzaldehyd esetén egyáltalán nem sikerült terméket izolálni. A fentiek úgy magyarázhatók, hogy a *para*-helyzetben lévő izopropil-csoport +I hatása nem befolyásolja a karbonil csoport reaktivitását, míg halogének esetén a +M effektus az aromás gyűrű π -elektronrendszerén keresztül épp a karbonil-csoporton változtatja meg az elektronsűrűséget (**14. ábra**), csökkentve a karbonil-csoport elektrofilitását, tehát a benzoin kondenzációra való hajlamát.



14. ábra: *Para*-helyzetű bróm hatása a karbonil-csoport elektronsűrűségére

A jobb alkalmazhatóság érdekében kívánatos, hogy a levegő kizárása nélkül is elvégezhető legyen a reakció, ezért a benzaldehyd benzoinná történő kondenzációját levegőn is megismételtem. Ezen körülmények között lehetőség van a benzaldehyd korábban tárgyalt katalitikus oxidációjára is. Érdekes módon benzoin helyett egy nyilvánvalóan oxidációs folyamatban benzoésav (**19**), benzil (**20**), illetve (2-oxo-1,2-difenilet)-benzoát (**21**) keletkezett (**15. ábra**). Mivel a feldolgozás után semmilyen redukált terméket (szemben a karbén elektrolitikus előállítása során tapasztaltakkal) nem sikerült detektálni, így valószínű, hogy a levegő, vagyis annak valamely komponense oxidált, hasonlóan az irodalomban leírt,^{18,21,22} karbén katalizálta oxidációs reakciókhoz.

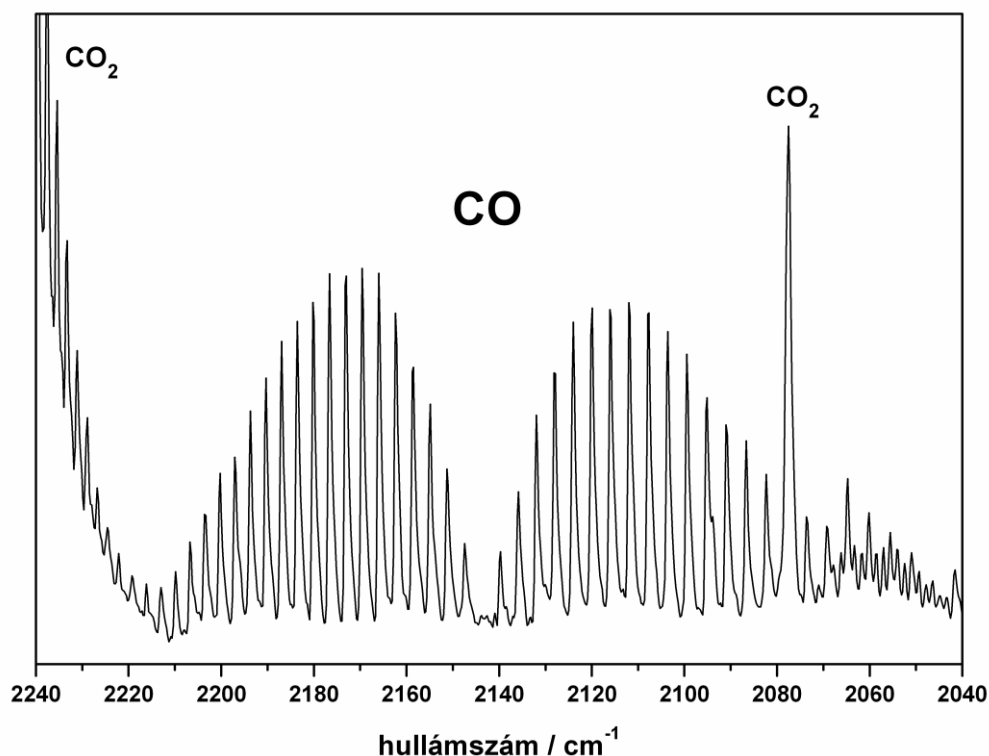


15. ábra: Benzaldehid reakciója EMIM-Ac jelenlétében levegőn

Mint a **III.** fejezetben láthattuk, e reakcióban kérdéses, hogy mi az oxidálószer, de miután a szén-dioxid az ionos folyadékokban (különösen az EMIM-Ac-ban)³⁵ több nagyságrenddel jobban oldódik, mint más gázok (pl. oxigén), ezért a szén-dioxid oxidáló hatását feltételeztük. A szén-dioxid esetleges szerepét vizsgálándó, előzetesen vákuum segítségével tisztított EMIM-Ac-hoz szén-dioxid atmoszférában benzaldehidet csepegtetve a levegőn végzett kísérlettel megegyező termékeket kaptam, noha a kitermelés kissé csökkent. Amennyiben az ionos folyadékot a reakció elvégzése előtt 24 órán át szén-dioxid atmoszférában kevertettem, hogy szén-dioxiddal telítődjön, hasonló kitermelést sikerült elérni, mint a levegőn elvégzett kísérletben.

A szén-dioxid oxidáló hatásának minden kétséget kizáró igazolására azonban szükség van a redukció eddig csak feltételezett melléktermékének, azaz a szén-monoxid kimutatására, amelyre eddig csak igen megbízhatatlan adatok álltak rendelkezésre. E vegyületet IR-spektroszkópia segítségével próbáltuk detektálni, ezért egy előzetesen szén-dioxiddal telített EMIM-Ac-hoz benzaldehid toluolos oldatát adtuk, majd a rendszert egy IR gázcellához kötöttük. A reakcióelegyet 60 °C-ra melegítve intenzív szén-dioxid jelet tapasztaltunk, ami mutatja az oldott szén-dioxid melegítés hatására való távozását. Mintegy 20 perc elteltével* a szén-dioxid mellett sikerült jelentős, és egyre növekvő mennyiségű szén-monoxidot is kimutatni (**16. ábra**).

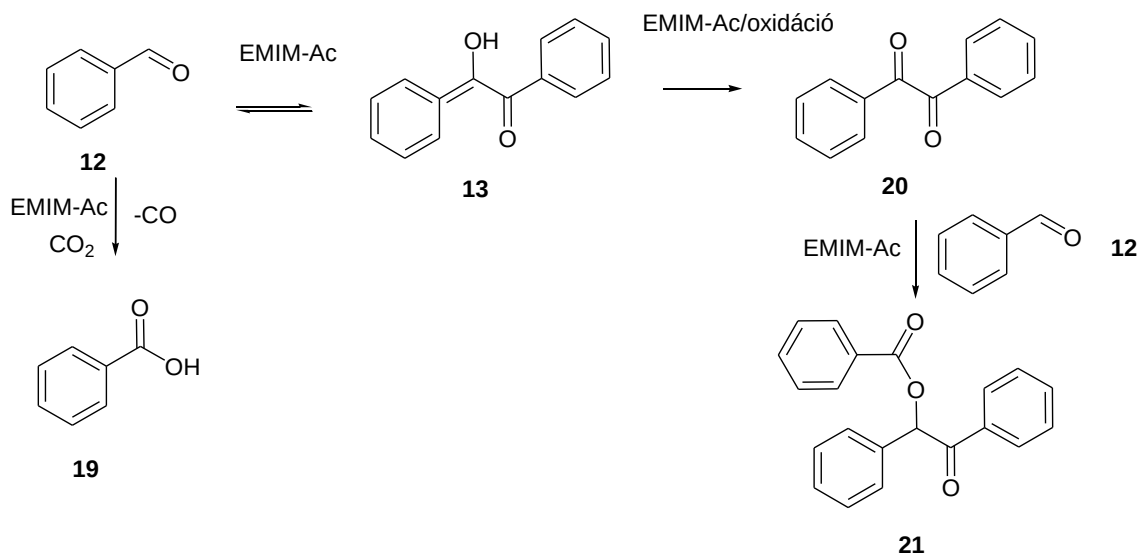
* Öblítés hiányában a gáz a lombikból az IR gázcellába való áramlása időigényes, ami a szén-monoxid késleltetett megjelenését magyarázza



16. ábra: A reakcióban keletkező CO gázfázisú IR spektruma

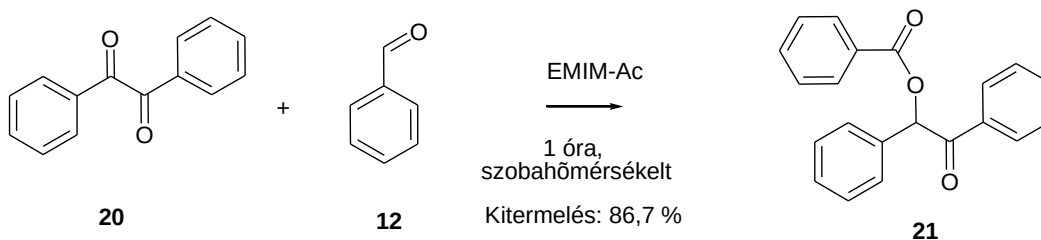
Mivel az EMIM-Ac-ot és toluolt benzaldehid nélkül kevertetve csak a szén-dioxid jelét sikerült detektálni, ezért arra következtethetünk, hogy a szén-monoxid valóban a redoxreakció mellékterméke, azaz a szén-dioxid redukciójával és a benzaldehid (vagy a benzoin) oxidációjával keletkezik. Ennek további vizsgálatára $^{13}\text{CO}_2$ -vel való reakció reakció feletti gőztér infravörös spektroszkópiás vizsgálatát is tervezzük.

Felmerül a kérdés, hogy milyen mechanizmussal keletkezik a 2-oxo-1,2-difeniletilbenzoát (**21**). Orsini és csoportja által javasolt mechanizmust jelen esetben kérdésessé teszi, hogy **14**-et nem sikerült izolálni, ellenben az általuk ki nem mutatott benzilt (**20**) igen. Mivel az utóbbi években megmutatták, hogy karbének hidroacilezési reakciókat³⁶ is katalizálnak, melyekben aldehidekből más oxovegyületekkel észterek állíthatók elő, feltételezhető, hogy **21** egy ilyen hidroacilezési reakcióból keletkezett benzaldehidből (**12**) és benzilből (**20**) (**17. ábra**).



17. ábra: A levegőn történő reakció mechanizmusa

E feltételezést támasztja alá, hogy (20) EMIM-Ac jelenlétében egy ekvivalens benzaldehid toluolos oldatát csepegtetve gyors, és láthatóan exoterm reakcióban 21 képződött (18. ábra). A reakció hevessége alapján az észter képződésében benzil keletkezése lehet a sebességmeghatározó lépés, ami magyarázza, hogy a benzilből miért csak nyomnyi mennyiséget sikerült izolálni.



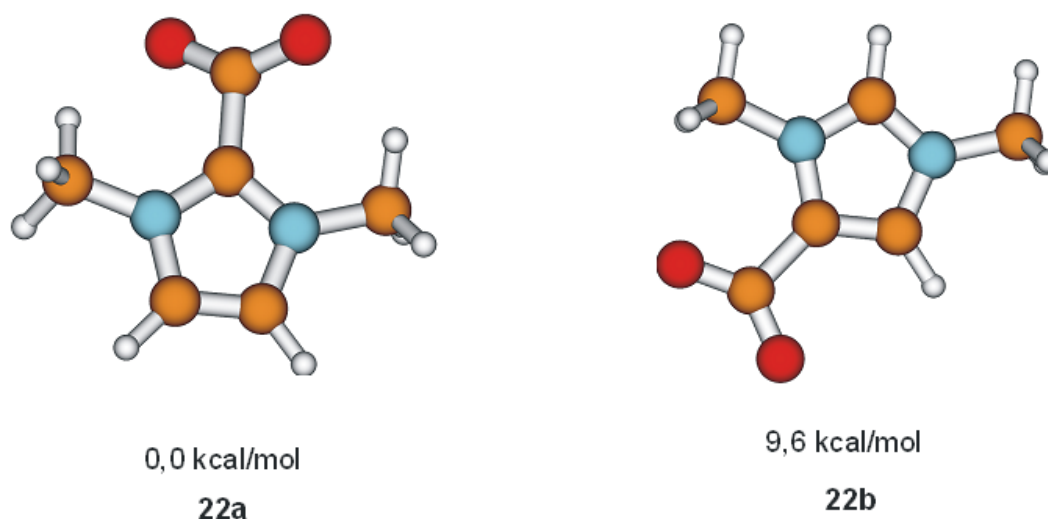
18. ábra: Benzaldehid és benzil hidroacilezési reakciója

A benzilt kiterjedten használják fotoiniciátorként, így a reakció e termék képződésére való optimalizálása ipari jelentőséggel bírhat. Feltételezve, hogy benzoinból kiindulva benzaldehid hiányában nem keletkezhetsz (2-oxo-1,2-difenilet)-benzoát (21) és benzoésav (19) az ionos folyadékhoz benzoin toluolos oldatát alacsony hőmérsékleten (10 °C) szén-dioxid atmoszférában csepegtettem. Ilyen módon 4 óra reakcióidő eltelté után valóban csak benzil keletkezett, noha igen gyenge (13%) kitermeléssel. A hőmérsékletet 25 °C-ra emelve a reakcióelegyben először a (2-oxo-1,2-difenilet)-benzoát (21), majd később benzoésav (19) jelent meg. E két termék keletkezéséhez a rendszerben azonban

benzaldehydnek is jelen kell lennie, ami a benzoin kondenzáció reverzibilitásának lehetőségét veti fel. Noha a reakcióelegyben nem sikerült benzaldehydet detektálni, a kutatócsoportban elvégzett kvantumkémiai számítások³⁸ alapján a benzoin kondenzáció valóban reverzibilis lehet. A keletkező benzil és a kis mennyiségű benzaldehyd egymással igen gyorsan reagál a fent leírt hidroacilezési reakcióban, magyarázva, hogy nem sikerült benzaldehydet detektálni.

A fent leírtak alapján látható, hogy a szén-dioxid oxidálta a benzaldehydet. E mechanizmus részletes megértése kutatócsoportunkban jelenleg folyó intenzív kutatás témája. Láthattuk, hogy a különböző szén-dioxid-adduktok képződésével kapcsolatos irodalmi adatok igen ellentmondásosak, ezért a mechanizmus felderítésének első logikai lépése a szén-dioxid EMIM-Ac-ban való viselkedésének megértése. A kutatás kezdeti szakaszában sűrűségfüggő számításokat végeztem.

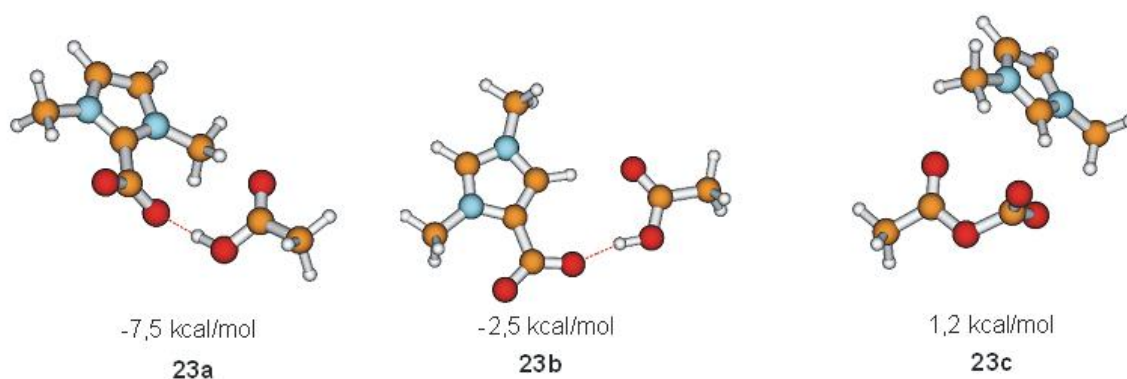
Ahhoz, hogy kialakulhasson egy karbén-szén-dioxid addukt az imidazólium kationnak először deprotonálódnia kell. Ezt vizsgálándó összehasonlítottam a kation 2-es és 4-es helyzetű deprotonálásának energiáját. Mindkét értékre igen nagy értéket kaptam 267,2 és 285,6 kcal/mol (B3LYP/6-31+G*), összhangban a karbének igen erős bázikus karakterével. Látható, hogy a kettes helyzetben a deprotonálási energia kisebb (18,5 kcal/mol B3LYP/6-31+G* szinten), jó egyezéssel a kísérleti tapasztalattal, hogy az imidazólium kationok a 2-es helyzetben deprotonálódnak erős bázis hozzáadása után, tehát a 2-es helyzetű addukt kialakulása kedvezményezettebb.



19. ábra: Az 1,3-dimetilimidazolidének és szén-dioxid adduktjainak szerkezete B3LYP/6-31+G* szinten

Az imidazólium kation deprotonálódását követően a keletkező karbén a szén-dioxiddal reagálva **22a** és **22b** termékeket adhatja (**19. ábra**). **22a** szerkezet energiája az adott számítási szinten jóval kisebbnek adódott, így mind a deprotonálás, mind a termék stabilitása alapján gázfázisban **22a** keletkezése kedvezményezett. E vegyületek stabilitását és kialakulását azonban jelentősen befolyásolhatja az ionos folyadék más részecskéivel való kölcsönhatás, ezért megvizsgáltam az EMIM-Ac egy ionpárjának szén-dioxiddal kialakított szerkezeteit.

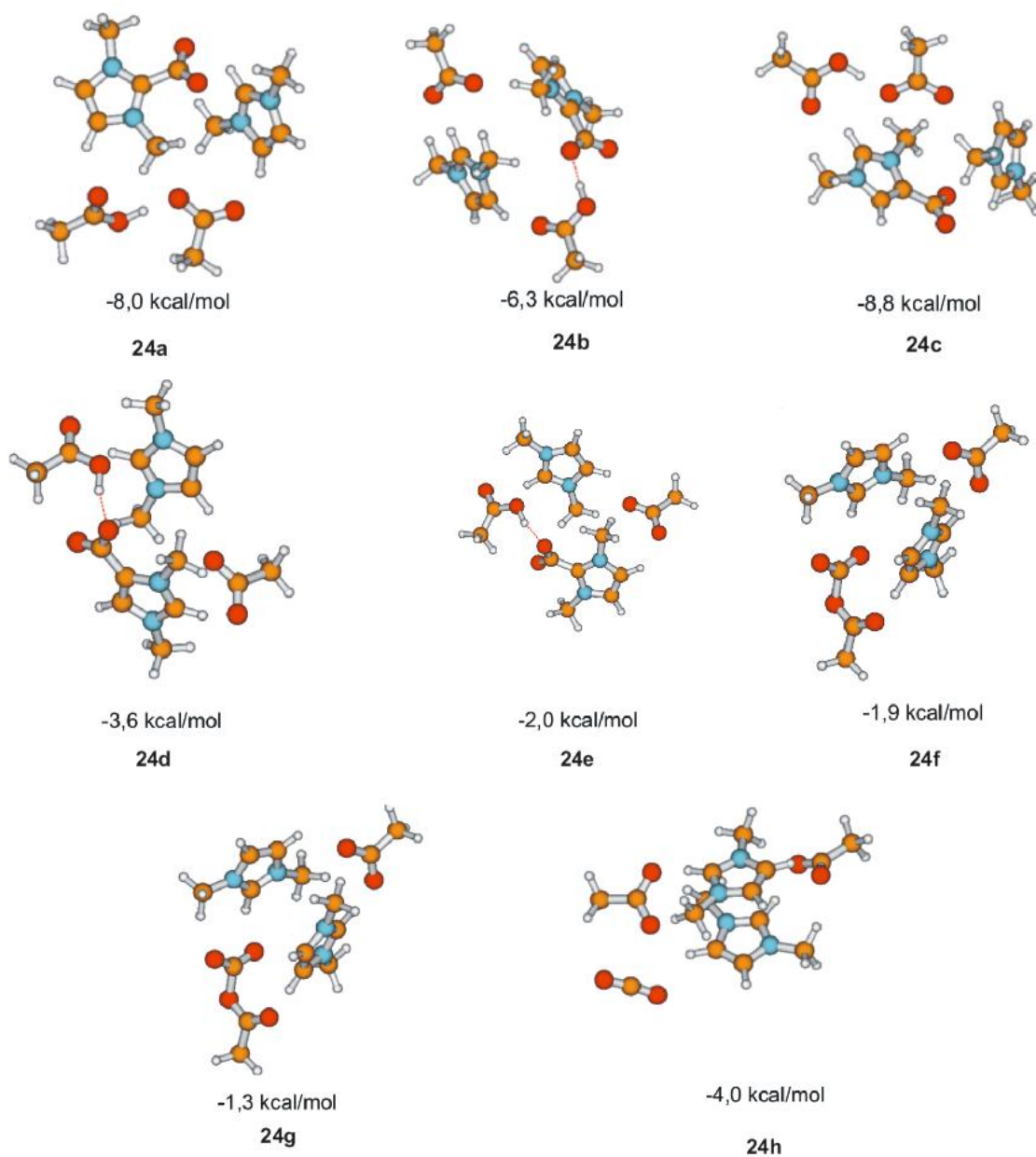
A vizsgált számítási szinteken a **23a** szerkezet adódott a legstabilabbnak, **23b** ennél mintegy 5 kcal/mol-mal (B3LYP/6-31+G*) nagyobb energiával rendelkezik. A **23c** szerkezet amelyben a szén-dioxid az acetát ionhoz kapcsolódik – a várakozásoknak megfelelően – kevésbé stabil: 8 kcal/mol-mal (B3LYP/6-31+G*) nagyobb energiával rendelkezik mint **23a**.



20. ábra: Az EMIM-Ac egy ionpárjából és szén-dioxidból kialakuló rendszerei és azok az izolált **16** szerkezet és szén-dioxidra vonatkoztatott relatív energiája
B3LYP/6-31+G* szinten

	B3LYP/6-31+G*	MPW1K/6-31+G	M06-2X/6-31+G*
szerkezet	kcal/mol		
23a	-7,5	-13,0	-15,8
23b	-2,5	-7,5	-7,1
23c	1,2	-1,3	-9,3

2. táblázat: Az EMIM-Ac egy ionpárjából és szén-dioxidból kialakuló rendszerei és azok az izolált **16** szerkezet és szén-dioxidra vonatkoztatott relatív energiája



21. ábra: Szén-dioxid két MEMIM-Ac ionpárból álló rendszerekben és azok B3LYP/6-31+G* relatív energiái az izolált **18b**-hez és szén-dioxidhoz viszonyítva

szerkezet	B3LYP/6-31+G*	MPW1K/6-31+G	M06-2X/6-31+G*
	kcal/mol		
23a	-8,0	-13,1	-14,6
23b	-6,3	-11,7	-11,0
23c	-8,8	-14,6	-18,0
23d	-3,6	-9,7	-13,8
23e	-2,0	-7,3	-9,6
23f	-1,9	-7,1	-9,2
23g	-1,3	-1,7	-5,7
23h	-4,0	-5,0	-9,6

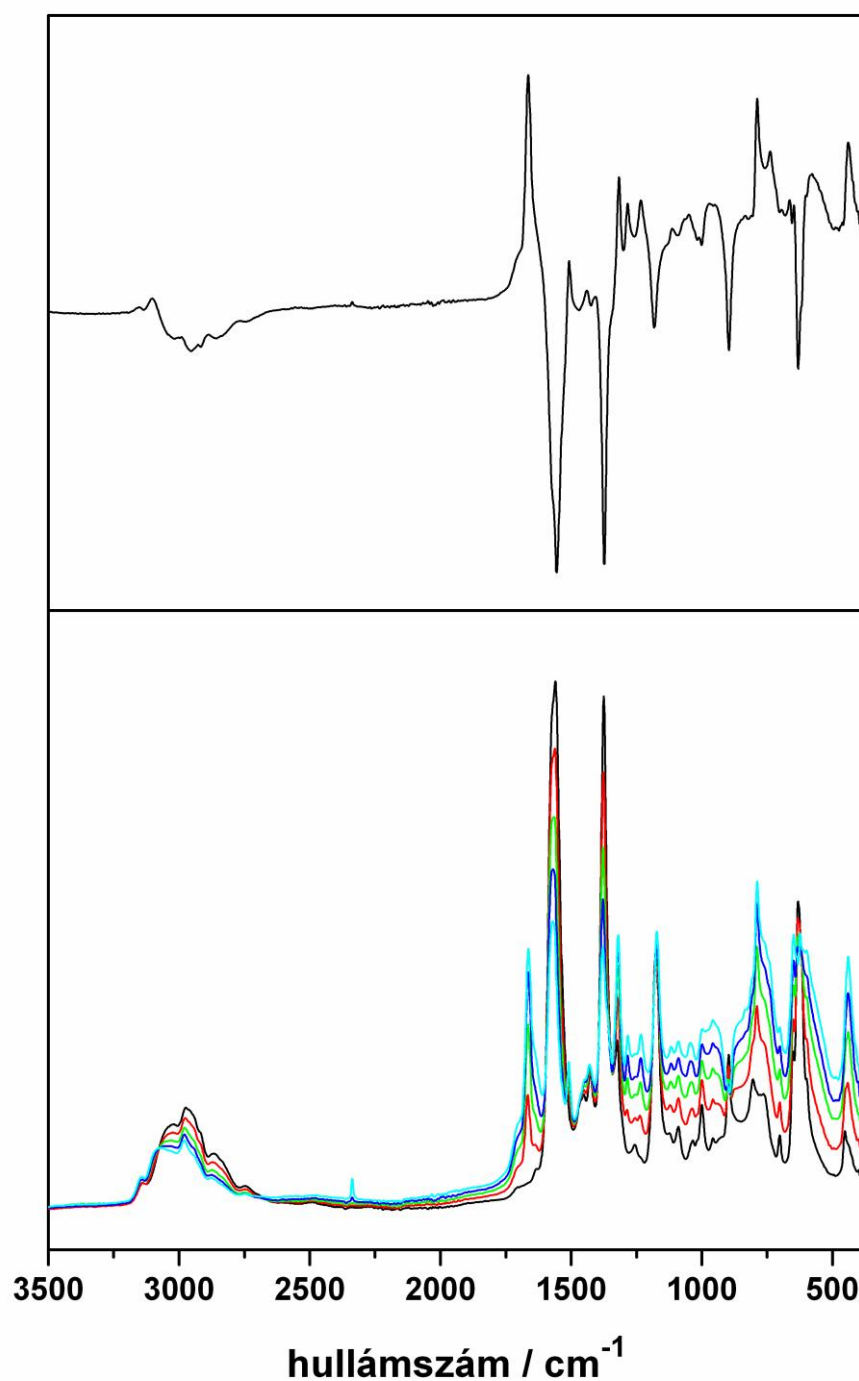
3. táblázat: Szén-dioxid és két MEMIM-Ac ionpárból álló rendszerek relatív energiái a legstabilabb két ionpárból álló rendszerhez (**18b**) viszonyítva

A karbén jelenlétének vizsgálatával kapcsolatos eredmények bemutatásánál látottakhoz hasonlóan feltételezhető, hogy a környező ionokkal való kölcsönhatás a különböző szén-dioxid adduktok relatív stabilitását befolyásolhatja. Érdekes módon a két ionpárból álló rendszerek esetén (**21. ábra**) **24c** mutatkozott a legstabilabbnak, mely a szén-dioxidot 4-es helyzetben tartalmazza, noha energiája alig kisebb, mint a szén-dioxidot a 2-es helyzetben kötő **24a**-é. E szerkezeteket a negatív karboxilát-csoporthoz koordináló imidazolium kation és az acetát-ecetsav kölcsönhatás stabilizálja. Ennél nagyobb energiával rendelkeznek **24b** és **24d** szerkezetek, melyekben az imidazolium kation helyett az ecetsav kapcsolódik a karboxilát-csoporthoz. A legkisebb stabilitással a **24e** és **24f** szerkezetek rendelkeznek, ami a kialakuló acil-karbonát instabilitásával magyarázható. Érdemes megjegyezni, hogy a **24h** szerkezet, melyben a (lineáris) szén-dioxid nem mutat számottevő kémiai kölcsönhatást az ionpárokkal a közepes stabilitást mutató rendszerek közé tartozik.

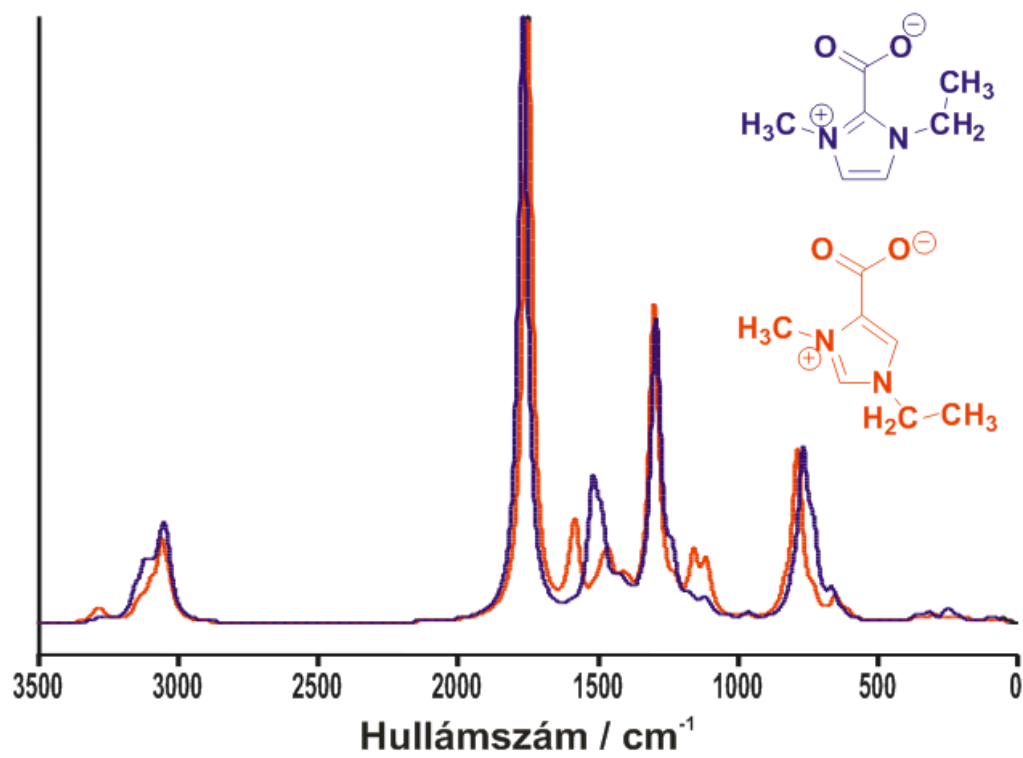
A szén-dioxid EMIM-Ac-ban való oldhatóságát a számítások mellett ATR-IR-spektroszkópia segítségével vizsgáltam. Ehhez frissen tisztított EMIM-Ac-ot kevertettem szén-dioxid atmoszféra alatt, majd 2, 4, 8 és 22 óra elteltével, mintavétel után megmértem az ionos folyadék ATR-IR spektrumát. Megállapítható, hogy a szén-dioxid főleg kémiaileg oldódik, míg a fizikailag oldódó (2350 cm^{-1}) szén-dioxid mennyisége kicsi. A **21. ábrán** jól látszik, hogy 1562 és 1376 cm^{-1} -nél az EMIM-Ac-ra jellemző két sáv intenzitása jelentősen lecsökken, míg 701 , 1330 , és 1704 cm^{-1} -nél új, intenzív sávok

jelennek meg. Felmerül a kérdés, hogy vajon melyik feltételezett szerkezethez rendelhetők ezek a jelek? Ennek felderítésére kvantumkémiai számítások segítségével reprodukáltuk a két lehetséges addukt, **22a** és **22b** IR spektrumát (**22. ábra**). E számítások harmonikus rezgési modell segítségével, gáz fázisú rendszerekre történtek, így a két szerkezet számított spektrumában látható kis különbség miatt megnyugtató bizonyossággal nem állapítható meg, hogy a kísérletben melyik vegyület keletkezett. Ezért a kísérleti spektrum értelmezéséhez további, nagyobb pontosságú számítások szükségesek, melyek jelenleg is folyamatban vannak.

Jelenleg kutatócsoportunk jelenleg is vizsgálja a szén-dioxiddal történő oxidáció lehetséges mechanizmusait. A Zhang által javasolt karbén-szén-dioxid adduktból, illetve az oxosav-karbén adduktból kiinduló folyamatok aktiválási energiái igen nagyok (70,9 kcal/mol, illetve 57,9 kcal/mol B3LYP/6-31+G* szinten). Noha az általunk javasolt reakciómechanizmus aktiválási energiája is viszonylag nagy (37,1 kcal/mol B3LYP/6-31+G* szinten) mégis mintegy 20 kcal/mollal alacsonyabb, az irodalomban eddig tárgyalt mechanizmusoknál.



21. ábra: Alsó spektrum: A szén-dioxid EMIM-Ac-ban való oldódásának követése ATR-IR spektroszkópia segítségével: 0. (fekete) 2. (piros), 4 (zöld) , 8 (kék) és 22 (világoskék) óra kevertetés után felvett ATR-IR spektrumok. Felső spektrum: Különbség spektrum a 8h kevertetés után felvett ATR-IR spektrum és az ionos folyadék ATR-IR spektrumából képezve. A keletkező anyag sávjai felfelé, az elreagáló anyag sávjai lefelé mutatnak.



22. ábra: 22a és 22b számított IR spektruma B3LYP/6-311+G** szinten

VI. Összefoglalás*

Munkám során karbének keletkezési lehetőségét vizsgáltam 1-etil-2-metilimidazólium-acetát ionos folyadékban. A kvantumkémiai számításaim alapján az ionok közötti kölcsönhatás a semleges karbén kialakulását jelentősen befolyásolja, a gőzfázishoz képest a karbént tartalmazó rendszerek relatív energiája megnő, összhangban azzal a tapasztalattal, hogy bár gőzfázisban a karbéneket sikeresen kimutatták, folyadékfázisban keletkezésükre spektroszkópai bizonyítékot nem találtak, e vegyületek jelenlétét csak csapdázási reakciókkal igazolták.

Inert atmoszférában az EMIM-Ac a karbének egyik legjellemzőbb organokatalitikus reakcióját, a benzaldehid benzoinná történő kondenzációját 60 °C hőmérsékleten jó kitermeléssel katalizálta, mutatva, hogy a jelenlévő karbén kis mennyisége elegendő ahhoz, hogy az EMIM-Ac az NHC karbénekre jellemző katalitikus tulajdonságokkal rendelkezzen. Érdekes módon e reakciót levegőn, vagy CO₂ atmoszférában végrehajtva a benzoin helyett benzoészav, benzil illetve 2-oxo-1,2-difeniletill-benzoát keletkeztek. A rendszer beható tanulmányozása során megállapítottam, hogy az EMIM-Ac a benzoin kondenzáció mellett a benzaldehid és benzoin széndioxiddal történő oxidációját, ill. az így keletkező benzil benzaldehyddel való hidroacilezési reakcióját is katalizálja. A legújabb irodalomban erősen vitatott széndioxiddal történő oxidációt a melléktermékként keletkező szén-monoxid IR-spektroszkópia segítségével való detektálásával sikerült egyértelműen bizonyítani.

A széndioxiddal való oxidáció mechanizmusa felderítésének első lépéseként megvizsgáltam a széndioxid EMIM-Ac-ban való viselkedését. A széndioxid több ionpár jelenlétében az imidazol gyűrű 2-es vagy 4-es helyzetébe hasonló energiával kapcsolódik, összhangban néhány, irodalomban ismert adattal, így a reakció körülményeitől függhet, hogy melyik termék képződik. A széndioxid EMIM-Ac-ban való oldódását IR spektroszkópia segítségével vizsgáltam. A spektrumban a széndioxiddal való telítés hatására bekövetkező változások szerint a széndioxid főleg kémiailag oldódik, melynek módját e munka folytatásában vizsgáljuk.

A fenti eredmények alapján az EMIM-Ac nem csak az ionos folyadékokra jellemző előnyös tulajdonságokkal rendelkezik, hanem a karbénekre jellemző benzoin kondenzációt, hidroacilezést és oxidációs folyamatokat is katalizál. E két „forró” terület összekapcsolása jelentős technológiai fejlődést eredményezhet a szintetikus kémiában, felvetítve egyúttal a széndioxid környezeti szempontból kiemelkedő fontosságú ártalmatlanításának, illetve olcsó szénforrásként való alkalmazhatóságának lehetőségét.

* Az Organic and Biomolecular Chemistry c. folyóiratban ez év júniusában elektronikusan megjelent közleményünk,³⁸ mely június és július hónapokban az OBC tíz legtöbbet megtekintett közleménye listáján szerepelt, e dolgozat eredményeinek jelentős részét tartalmazza.

VII. Kísérletek részletes leírása

VII.1. Általánosságok:

A *minőségi vékonyréteg-kromatográfiás* vizsgálatokhoz DC Alufolien Kieselgel 60 F₂₅₄ (Merck) típusú lapokat használtam, amelyeket UV fénnel, jóddal vagy (NH₄)₆Mo₇O₂₄ és Ce(SO₄)₂ vizes kénsavas oldatával hívtunk elő.

Az *oszlopkromatográfiás elválasztásokat* úgy végeztük, hogy 1 g elválasztandó anyaghoz 20-30 g adszorbenst használtam (Silica gel 60 (35-70 µm) Merck). Az eluáló elegyeket zárójelben tüntettem fel.

Az ¹H-NMR és a ¹³C-NMR *spektrumok* Bruker DRX 300, ill. 500 készüléken készültek CDCl₃ oldószerben.

Az IR spektrumok egy Bruker IFS 55 FT-IR spektrométeren készültek. A gázfázisú mérések során 0.5 cm⁻¹ és az ATR mérések során 4 cm⁻¹ felbontás használtunk. A gázfázisú mérésekhez egy 15 cm optikai úthosszúságú egyutas gázcellát használtunk. Az ATR mérésekhez egy gyémánt-ATR feltétet használtunk.

VII.1.2 Felhasznált anyagok:

EMIM-Ac-ot és BMIM-Ac-ot a BASF biztosította. A benzaldehyd, a 4-brómbenzaldehyd, a 4-fluorbenzaldehyd, a 4-nitrobenzaldehyd, a 4-izopropilbenzaldehyd és a benzoin az Aldrich cégtől származik, míg a toluol, hexán, etil-acetát, diklórmétán pedig a Romil cégtől. Az bepárlásokat vákuumbepárló segítségével végeztem el 10 mbar-on és 40-60 °C -on

VII.1.3 Az ionos folyadék és az oldószerek tisztítása:

1-etil-2-metilimidazólium-acetátot (EMIM-Ac) és 1-butil-2-metilimidazólium acetátot (BMIM-Ac) 80 °C -on 0,5 mbaron 2 órán át kevertettem.

Toluol nátrium drót felett volt tárolva, a diklórmétán foszforpentoxidról lett desztillálva. A benzaldehyd, 4-flour-benzaldehyd, 4-izopropilbenzaldehyd vákuum alatt lett desztillálva és 5 fokon, argon alatt volt tárolva.

A CO₂ gázt 3 Å molekulaszita segítségével szárítottam.

VII.2. Kísérletek:

VII.2.1. Benzaldehyd reakciója ionos folyadék jelenlétében inert atmoszférában:

Benzaldehyd (**12**) (3 mL, 3.135 g, 29.5 mmol), EMIM-Ac (2.054 g, 12 mmol) és oldószer (20 mL) keverékét 60°C-ra melegítettem és 6 órán át kevertettem argon atmoszférában. Ezután az oldószert vákuum bepárló segítségével eltávolítottam és 20 mL 0,1 M-os sósav

oldatot* adtam bepárolt anyaghoz. Ezután 3x20 mL etil-acetáttal extraháltam. A szerves fázist vízmentes MgSO₄-tal szárítottam és vákuum bepárló segítségével bepároltam. A nyers termékoszlopkromatográfia (hexán–etil-acetát 4:1) segítségével tisztítottam. Az eredmények az **4. táblázatban** láthatóak.

Kísérlet	Ionos folyadék	Oldószer	13		
			g	mmol	%
1	EMIM-Ac	toluol	1.96	9.2	62.6
2	EMIM-Ac	diklórmétán	Nyomokban		
3	EMIM-Ac	-	2.11	9.9	67.4
4	BMIM-Ac	toluol	1.80	8.5	57.5
5	BMIM-Ac	diklórmétán	Nyomokban		
6	BMIM-Ac	-	2.07	9.8	66.1

4. táblázat: Kitermelések: benzaldehid reakciója ionos folyadék jelenlétében inert atmoszférában

VII.2.2. Benzaldehid reakciója EMIM-Ac jelenlétében levegőn

Benzaldehid (**12**) (3 mL, 3.135 g, 29.5 mmol), EMIM-Ac (2.054 g, 12 mmol) és oldószer (20 mL) keverékét 60 °C-ra melegítettem és 6 órát kevertettem levegőn. Ezután az oldószeret vákuum bepárló segítségével eltávolítottam és 20 mL 0,1 M-os sósav oldatot adtam bepárolt anyaghoz. Ezután 3x20 mL etil-acetáttal extraháltam. A szerves fázist vízmentes MgSO₄-tal szárítottam és vákuum bepárló segítségével bepároltam. A nyers termékoszlopkromatográfiás (hexán–etil-acetát 4:1) tisztítás során, benzilt (**20**), benzoésavat (**19**) és (2-oxo-1,2-difenilet)-benzoátot (**21**) kaptam (**5. táblázat**). A reakció nyomon követése során VRK alapján a reakció elegyben jelen volt benzoin, de a reakció végére elfogyott. A reakció elején benzoint (**13**) és benzilt (**20**) sikerült csak detektálni VRK-san.

* EMIM-Ac-ban nagyon jól oldódnak a keletkező termékek, így az ionos folyadékból közvetlenül extrahálni nehézkes. Sav hozzáadása után az EMIM-Ac-t elhidrolizál és ezután a vizes fázisból az összes termék kiextrahálható. Későbbiekben az EMIM-Ac visszaforgatásának vizsgálata elengedhetetlen lesz.

Kísérlet	oldószer	Termék			
			g	mmol	%
7	toluol	20	Nyomokban		
		21	0.36	1.1	17.3
		19	0.46	3.8	19.1
		12	0.31	2.9	14.8
8	diklórmétán	-	-		
9	-	20	Nyomokban		
		21	0.44	1.40	21.2
		19	0.54	4.40	22.4
		12	0.35	3.30	16.7

5. táblázat: Kitermelések: benzaldehid reakciója EMIM-Ac jelenlétében levegőn

VII.2.3. Benzaldehid reakciója EMIM-Ac jelenlétében szén-dioxid atmoszférában

Benzaldehid (**12**) (0.37 g, 3.5 mmol), EMIM-Ac (EMIM-Ac, 0.60 g, 3.5 mmol) és 10 ml toluol keverékét 60 °C-ra melegítettem és 4 órát kevertettem szén-dioxid atmoszféra alatt atmoszférában. Ezután az oldószert vákuum bepárló segítségével eltávolítottam és 20 mL 0,1 M-os sósav oldatot adtam bepárolt anyaghoz. Ezután 3×20 mL etil-acetáttal extraháltam. A szerves fázist vízmentes MgSO₄-tal szárítottam és vákuum bepárló segítségével bepároltam. A nyers termékoszlopkromatográfiás (hexán–etil-acetát 4:1) tisztítása során, benzilt (**20**), benzoesavat (**19**) és (2-oxo-1,2-difeniletil)-benzoátot (**21**) kaptam (**6. táblázat**).

Kísérlet	Oldószer	Termék			
			g	mmol	%
10	toluol	20	Nyomokban		
		19	0.09	0.28	24.4
		21	0.08	3.80	18.7

6. táblázat: Kitermelések: benzaldehid reakciója EMIM-Ac jelenlétében szén-dioxid atmoszférában

VII.2.4. Benzaldehyd reakciója előzetesen szén-dioxiddal telített EMIM-Ac jelenlétében

Előzetesen tisztított EMIM-Ac-ot (0.60 g, 3.5 mmol) szén-dioxid atmoszférában 24 órát kevertettem. Ehhez benzaldehyd (**12**) (0.37 g, 3.5 mmol) toluolos (10 ml) oldatát csepegtettem, 60 °C-ra melegítettem és 4 órát kevertettem szén-dioxid atmoszférában. Ezután az oldószert vákuum bepárló segítségével eltávolítottam és 20 mL 0,1 M-os sósav oldatot adtam bepárolt anyaghoz. Ezután 3×20 mL etil-acetáttal extraháltam. A szerves fázist vízmentes MgSO₄-tal szárítottam és vákuum bepárló segítségével bepároltam. A nyers termékoszlopkromatográfiás (hexán–etil-acetát 4:1) tisztítása során, benzilt (**20**), benzoésavat (**19**) és (2-oxo-1,2-difenilet)-benzoátot kaptam (**21**) (7. táblázat).

Kísérlet	Oldószer	Termék			
			g	mmol	%
11	toluol	20	Nyomokban		
		19	0.11	0.34	29.8
		21	0.08	3.80	18.7

7. táblázat: Kitermelések: benzaldehyd (**12**) reakciója előzetesen szén-dioxiddal telített EMIM-Ac jelenlétében

VII.2.5. Benzaldehyd reakciója benzillel EMIM-Ac jelenlétében inert atmoszférában

Benzaldehydet (**12**) (0.37 g, 3.5 mmol) és benzilt (**20**) (0,74g, 3,5 mmol) és EMIM-Ac-ot (0.60 g, 3.5 mmol) 20 mL toluolban kevertettem egy órán át. Ezután az oldószert vákuum bepárló segítségével eltávolítottam és 20 mL 0,1 M-os sósav oldatot adtam bepárolt anyaghoz. Ezután 3×20 mL etil-acetáttal extraháltam. A szerves fázist vízmentes MgSO₄-tal szárítottam és vákuum bepárló segítségével bepároltam. A nyers termékoszlopkromatográfiás (hexán–etil-acetát 4:1) tisztítása után kaptam a terméket (8.táblázat).

Kísérlet	Oldószer	Termék			
			g	mmol	%
12	toluol	(21)	0.96	3.03	86.7

8.táblázat: Kitermelések: benzaldehid (12) reakciója benzillel EMIM-Ac jelenlétében inert atmoszférában

VII.2.6. Benzoin reakciója EMIM-Ac jelenlétében levegő atmoszférában

Benzoint (13) (1.00 g, 4.7 mmol) és EMIM-Ac-ot(2 mL, 2.054 g, 12 mmol) 20 mL oldószerben kevertettem szobahőmérsékleten 8 órán át. Ezután az oldószert vákuum bepárló segítségével eltávolítottam és 20 mL 0,1 M-os sósav oldatot adtam bepárolt anyaghoz. Ezután 3×20 mL etil-acetáttal extraháltam. A szerves fázist vízmentes MgSO₄-tal szárítottam és vákuum bepárló segítségével bepároltam. A nyers termékoszlopkromatográfiás (hexán–etil-acetát 4:1) tisztítása után kaptam a termékeket (9. táblázat). A reakció elején benzil (20) volt jelen a reakció elegyben VRK alapján.

Kísérlet	Oldószer	Termék	Termék		
			g	mmol	%
13	toluol	20	trace		
		19	0.35	1.1	35.3
		21	0.5	4.1	43.6
14	diklórmétán	-	-		
15	-	20	nyomokban		
		19	0.40	1.3	40.4
		21	0.31	2.5	27.0

9. táblázat: Kitermelések: benzoin (13) reakciója EMIM-Ac jelenlétében levegő atmoszférában

VII.2.7. Benzoin reakciója EMIM-Ac jelenlétében szén-dioxid atmoszférában 10 °C-on

Benzoint (**13**) (1.00 g, 4.7 mmol) és EMIM-Ac-ot (2 mL, 2.054 g, 12 mmol) 20 mL oldószerben kevertettem 10 °C-on 4 órán át szén-dioxid atmoszférában. Ezután az oldószert vákuum bepárló segítségével eltávolítottam és 20 mL 0,1 M-os sósav oldatot adtam bepárolt anyaghoz. Ezután 3×20 mL etil-acetáttal extraháltam. A szerves fázist vízmentes MgSO₄-tal szárítottam és vákuum bepárló segítségével bepároltam. A nyers termékoszlop-kromatográfiás (hexán–etil-acetát 4:1) tisztítása után kaptam a termékeket (**10. táblázat**).

Kísérlet	Oldószer	Termék	Termék		
			g	mmol	%
16	toluene	20	0,13	0,62	13
		21	nyomokban		

10. táblázat: Kitermelések: benzoin (**13**) reakciója EMIM-Ac jelenlétében szén-dioxid atmoszférában 10 °C-on

VII.2.8. Benzoin reakciója EMIM-Ac jelenlétében szén-dioxid atmoszférában 60 °C-on

Benzoint (**13**) (1.00 g, 4.7 mmol) és EMIM-Ac-ot (2 mL, 2.054 g, 12 mmol) 20 mL toluolban kevertettem 60 °C-on 4 órán át szén-dioxid atmoszférában. Ezután az oldószert vákuum bepárló segítségével eltávolítottam és 20 mL 0,1 M-os sósav oldatot adtam bepárolt anyaghoz. Ezután 3×20 mL etil-acetáttal extraháltam. A szerves fázist vízmentes MgSO₄-tal szárítottam és vákuum bepárló segítségével bepároltam. A nyers termékoszlop-kromatográfiás (hexán–etil-acetát 4:1) tisztítása után kaptam a termékeket (**11. táblázat**).

Kísérlet	Oldószer	Termék	Termék		
			g	mmol	%
17	toluol	20	nyomokban		
		19	0,47	1,5	47,7
		21	0,11	0,9	9,7

11. táblázat: Kitermelések: benzoin (**13**) reakciója EMIM-Ac jelenlétében szén-dioxid atmoszférában 60 °C-on

VII.2.9. Benzaldehyd reakciója katalitikus mennyiségű EMIM-Ac jelenlétében inert atmoszférában

Előzetesen a benzaldehydet (**12**) nátrium-karbonáttal és vízmentes magnézium-szulfáttal kevertettem argon alatt egy órán át, majd szűrtem és azonnal desztilláltam és felhasználtam. Az így tisztított benzaldehydet (**12**) (3.71 g, 35.0 mmol) ,EMIM-Ac-ot (0.60 g, 3.5 mmol) és 20 ml toluolt 60 °C-on 6 órán át kevertettem. Ezután az oldószert vákuum bepárló segítségével eltávolítottam és 20 mL 0,1 M-os sósav oldatot adtam bepárolt anyaghoz. Ezután 3×20 mL etil-acetáttal extraháltam. A szerves fázist vízmentes MgSO₄-tal szárítottam és vákuum bepárló segítségével bepároltam. A nyers termékoszlopkromatográfiás (hexán–etil-acetát 4:1) tisztítása után kaptam a termékeket (**12. táblázat**).

Kísérlet	Oldószer	Termék	Termék		
			g	mmol	%
18	toluol	(13)	2.82 g	13.3	75.9

12. táblázat: Kitermelés: benzaldehyd (**12**) reakciója katalitikus mennyiségű EMIM-Ac jelenlétében inert atmoszférában

VII.2.10. 4-es helyzetű szubsztituált benzaldehyd reakciója EMIM-Ac jelenlétében inert atmoszférában

4-brómbenzaldehyd (0.65 g, 3.5 mmol), vagy 4-fluorbenzaldehyd, vagy 4-izopropilbenzaldehyd (0.52 g, 3.5 mmol) és EMIM-Ac-ot (0.6 g, 3.5 mmol) és 10 ml

toluolt kevertetem 60 °C-on 6 órán át. Ezután az oldószert vákuum bepárló segítségével eltávolítottam és 20 mL 0,1 M-os sósav oldatot adtam bepárolt anyaghoz. Ezután 3×20 mL etil-acetáttal extraháltam. A szerves fázist vízmentes MgSO₄-tal szárítottam és vákuum bepárló segítségével bepároltam. A nyers termékoszlopkromatográfiás (hexán–etil-acetát 4:1) tisztítása után kaptam a 4,4’-diszubsztituált termékeket (**13. táblázat**), amelyeket NMR eltolódások, illetve GC-MS alapján azonosítottam .

Kísérlet	Szubsztituens	Termék	Termék		
			g	m mol	%
19	4-Br	4,4’-dibrómbenzoin	0.35	0.95	54.0
20	4-iPr	4,4’-diizopropilbenzoin	0.36	1.21	69.4

13. táblázat: 4-es helyzetű szubsztituált benzaldehid reakciója EMIM-Ac jelenlétében inert atmoszférában

VII.2.11.: Benzaldehid reakciója során keletkező CO IR spektroszkópiával való kimutatása előzetesen szén-dioxiddal telített EMIM-Ac jelenlétében

2 ml ionos folyadékot előzetesen 24 órát kevertettünk szén-dioxid atmoszférában, majd ehhez 2 ml benzaldehid (**12**) toluolos oldatát (10 ml) adtuk, majd a reakcióelegyet 70 °C-ra melegítettük. A reakcióban keletkező gázokat az IR gázcellába vezettük. A melegítés során először a szén-dioxid jelét sikerült detektálni, majd 20 perc elteltével megjelentek a CO sávjai is.

VII.2.12.: Szén-dioxid EMIM-Ac-ban való oldódásának követése ATR-IR spektroszkópiával:

3 ml frissen desztillált EMIM-Ac lett kevertetve szén-dioxid atmoszféra alatt. Majd 2, 4, 8 és 22 óra elteltével volt mintavétel és ezután ATR-IR spektrum lett felvéve.

VII. 3. A termékek analitikai jellemzői:

Benzoin: Op.: 136°C; IR (KBr): ν 3380, 1680, 1595, 1578, 1491, 1449, 1389, 1338, 1307, 1263, 1206, 1179, 1092, 1068, 1028, 1004, 978, 929, 856, 832, 755 cm⁻¹; ¹H NMR (CDCl₃): δ 4.5 (br s, 1H, OH), 5.97 (s, 1H, CH), 7.29–7.56 (m, 8H, ArH), 7.91–7.94 (m,

2H, ArH); ^{13}C NMR (CDCl_3): δ 76.44, 127.99, 128.79, 128.90, 129.34, 129.36, 133.72, 134.11, 139.22, 199.16 ppm; MS: m/z 107, 105, 79, 77, 51.

Benzil: Op.: 95°C; IR (KBr): ν 3064, 1659, 1593, 1579, 1450, 1325, 1315, 1211, 1174, 998, 876, 795 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3): δ 7.49–7.55 (m, 4H, ArH), 7.64–7.70 (m, 2H, ArH), 7.97–8.00 (m, 4H, ArH) ppm; ^{13}C NMR (CDCl_3): δ 129.23, 130.12, 133.22, 135.09, 194.78 ppm; MS: m/z 105, 77, 51.

(2-oxo-1,2-difeniletíl)-benzoát: Op.: 125°C; IR (KBr): ν 3069, 1713, 1696, 1598, 1582, 1500, 1450, 1355, 1340, 1314, 1280, 1245, 1177, 1120, 1098, 1071, 957, 762 cm^{-1} ; ^1H NMR δ 7.13 (s, 1H, CH), 7.31–7.53 (m, 7H, ArH), 7.53–7.79 (m, 4H, ArH), 7.92–8.09 (m, 2H, ArH), 8.09–8.30 (m, 2H, ArH) ppm; ^{13}C NMR δ 78.12, 128.59, 128.85, 129.03, 129.32, 129.50, 129.58, 130.17, 133.55, 133.68, 133.94, 134.90, 166.21, 193.88 ppm

Benzoésav : Op.: 122°C; IR (KBr): ν 3072–2562 br, 1685, 1602, 1583, 1454, 1424, 1326, 1292, 1180, 1128, 1073, 1027, 934, 811 cm^{-1} ; ^1H NMR δ 7.47–7.53 (m, 2H, ArH), 7.61–7.66 (m, 1H, ArH), 8.13–8.17 (m, 2H, ArH), 11.37 (br, 1H, OH) ppm; ^{13}C NMR δ 128.71, 129.55, 130.44, 134.04, 172.64 ppm; MS: m/z 122, 105, 77, 51

4,4'-Dibrómbenzoin : Op.: 94°C* ; IR (KBr): ν 3445, 3403, 1688, 1674, 1584, 1486, 1400, 1250, 1207, 1175, 1086, 1070, 1010, 974, 806 cm^{-1} ; ^1H NMR δ 4.4 (br s, 1H, OH), 5.86 (s, 1H, CH), 7.18–7.20 (m, 2H, ArH), 7.45–7.48 (m, 2H, ArH), 7.55–7.58 (m, 2H, ArH), 7.73–7.76 (m, 2H, ArH) ppm; ^{13}C NMR δ 75.76, 123.19, 129.57, 129.76, 130.68, 132.17, 132.42, 132.63, 137.85, 197.84 ppm; MS: m/z 187, 185, 183, 159, 157, 155, 77, 76, 50, 51.

4,4'-Diizopropilbenzoin : Op.: 100°C; IR (KBr): ν 3422, 2960, 1676, 1606, 1569, 1510, 1462, 1417, 1387, 1257, 1224, 1181, 1088, 1054, 978, 830 cm^{-1} ; ^1H NMR δ 1.20–1.26 (m, 12H, 4 $\times$ CH₃), 2.80–3.02 (m, 2H, 2 $\times$ CH), 5.93 (s, 1H, CH), 7.10–7.31 (m, 6H, ArH), 7.88–7.91 (m, 2H, ArH) ppm; ^{13}C NMR δ 23.68, 23.72, 24.02, 24.03, 34.00, 34.48, 75.99, 127.01, 127.42, 127.90, 129.70, 131.53, 136.88, 149.40, 155.73, 198.66 ppm; MS: m/z 149, 147, 133, 119, 107, 105, 91, 79, 77, 43, 41.

VIII. Irodalmi hivatkozások:

- ¹ (a) J. P. Hallett, T. Welton, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3508-3576 (c) T. Welton, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071-2083. (c) P. Wasserscheid, T. Welton *Ionic Liquids in Synthesis 2. Edition* **2007**, Wiley-VHC Verlag, Weinheim (d) Z. Finta, Z. Baán, I. Hermecz, *Kémiai Újabb Eredményei* **2007** *98*, Akadémiai kiadó, Budapest. J. P. Hallett, T. Welton, *Chem. Rev.*, 2011, **111**, DOI: 10.1021/cr1003248;
- ² (a) D. R. MacFarlane, M. Forsyth, P. C. Howlett, J. M. Pringle, J. Sun, G. Annat, W. Neil, E. I. Izgorodina, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1165 (b) E. F. Borra, O. Seddiki, R. R. Angel, D. Eisenstein, P. Hickson, K. R. Seddon, S. P. Worden, *Nature* **2007**, *447*, 979. (c) X. Han, D. W. Armstrong, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1079. (d) R. P. Swatloski, S. K. Spear, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4974.
- ³ S. S. Sohn, E. L. Rosen, J. W. Bode, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14370. (b) S. Sowmiah, V. Srinivasadesikan, M.-C. Tseng, Y.-H. Chu, *Molecules*, **2009**, *14*, 3780; (c) J. Estager, J.-M. Leveque, R. Turgis, M. Draye, *Tetrahedron Lett.*, **2007**, *48*, 755; (d) J. Dupont, J. Spencer, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, *43*, 5296.
- ⁴ O. Hollóczki, D. Gerhard, K. Massone, L. Szarvas, B. Németh, T. Veszprémi L. Nyulászi, *New J. Chem.*, **2010**, *34*, 3004.
- ⁵ (a) D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39-92. (b) F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122-3172 (c) A. J. Arduengo III, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3209. (d) J. Vignolle, X. Cattoen, D. Bourissou, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3333.
- ⁶ A. J. Arduengo III., R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361.
- ⁷ L. Nyulászi, T. Veszprémi, A. Forró, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2000**, *2*, 3127-3129
- ⁸ (a) D. R. Anderson, V. Lavallo, D. J. O'Leary, G. Bertrand, R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7262. (b) R. H. Crabtree, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5451. (c) S. Díez-González, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612.
- ⁹ K. H. Dötz (Ed) *Metal Carbenes in Organic Synthesis* **2004**, 13 Springer
- ¹⁰ R. H. Grubbs, *Handbook of Metathesis* **2003** Wiley-VCH, Germany,.
- ¹¹ D. Martin, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 389-399
- ¹² (a) D. Enders, T. Balensiefer, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 534-541. (b) D. Enders, O. Niemeier, A. Henseler, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5606-5655 (c) N. Marion, S. Díez-

- González, S. P. Nolan, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2007**, *46*, 2988-3000
- ¹³ R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3719-3726.
- ¹⁴ F. Wöhler, *J. Liebig Ann. Pharm* **1832**, *3*, 249.
- ¹⁵ H. Stetter *Angew. Chem. Int. Ed.* **1976**, *15*, 639.
- ¹⁶ Stryer, L. *Biochemistry*, 4th ed., Freedman and Company, New York 1995
- ¹⁷ (a) J. H. Park, S. V. Bhilare, S.W. Youn, *Org. Lett.*, **2011**, *13*, 2228; (b) J. H. Park, S. V. Bhilare S.W. Youn, *Org. Lett.*, **2011**, *13*, 2228 (d) S. N. Riduan, Y. Zhang, J. Y. Ying, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2009**, *48*, 3322.
- ¹⁸ P.-C. Chiang, J.W. Bode, *Org. Lett.*, **2011**, *13*, 2422 - 2425
- ¹⁹ M. Yoshida, Y. Katagiri, W.-B. Zhu, K. Shishido *Org. Biomol. Chem.*, **2009**, *7* , 4062 - 4066
- ²⁰ B. Maji, S. Vedachalan, X. Ge, S. Cai, X. Liu *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 3016–3023
- ²¹ V. Nair, V. Varghese, R. R. Paul, A. Jose, C. R. Sinu, R. S. Menon, *Org. Lett.*, **2010**, *12*, 2653
- ²² L. Gu, Y. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 914.
- ²³ M. Aresta Carbon-dioxide as a chemical feedstock. Wiley-VCH, Weinheim, 2010
- ²⁴ (a) N. Kuhn, M. Steinmann, G. Weyers *Z. Naturforsch*, **1999**, *54B*, 427-433. (b) J. D. Holbrey, W. M. Reichert, I. Tkatchenko, E. Bouajila, O. Walter, I. Tommasi, R. D. Rogers, *Chem. Commun.*, **2003**, 28–29 (c) I. Tommasi, F. Sorrentino, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 6453–6456
- ²⁵ (a) A. M. Voutchkova, M. Feliz, E. Clot, O. Eisenstein, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12834-12846 (b) A. Schmidt, A. Beutler, M. Albrecht, B. Snovydyovych F. J. Ramírez, *Org. Biomol. Chem.*, **2008**, *6*, 287–295
- ²⁶ B. V. R. Ausdall, J. L. Glass, K. M. Wiggins, A. M. Aarif, J. Louie *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 7935–7942
- ²⁷ (a) T. L. Amyes, S. T. Diver, J. P. Richard, F. M. Rivas, K. Tóth, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4366. (b) A. M. Magill, K. J. Cavell, B. F. Yates, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8717. (c) R. R. Sauers, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, *37*, 149.
- ²⁸ A. J. Carmichael, M. J. Earle, J. D. Holbrey, P. B. McCormac, K. R. Seddon *Org. Lett.*, **1999**, *7* , 997–1000
- ²⁹ T. Fischer, A. Sethi, T. Welton, J. Woolf, *Tetrahedron Lett.* **40**, *4*, 793-796
- ³⁰ Z. C. Liu, X. H. Meng, R. Zhang, C. M. Xu, *Petroleum Science and Technology*, **27**, *2*, 226-237

- ³¹ A. Berger, R. F. Souza, M. R. Delgado, J. Dupont *Tetrahedron Asymmetry* **12**, 13, 1825-1828
- ³² L.-W. Xu, Y. Gao, J.-J. Yin, L. Li C.-G. Xia, *Tetrahedron Lett.*, **2005**, 46, 5317.
(b) C. Wang, H. Luo, X. Luo, H. Li S. Dai, *Green Chem.*, **2010**, 12, 2019.
- ³³ B. Gorodetsky, T. Ramnial, N. R. Branda J. A. C. Clyburne, *Chem. Commun.*, **2004**, 17, 1972–1973 (b) M. Feroci, I. Chiarotto, M. Orsini A. Inesi, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 4121. (c) M. Orsini, I. Chiarotto, M. N. Elinson, G. Sotgiu A. Inesi, *Electrochem. Commun.*, **2009**, 11, 1013. (d) M. Feroci, I. Chiarotto, M. Orsini, G. Sotgiu A. Inesi, *Adv. Synth. Catal.*, **2008**, 350, 1355.
- ³⁴ M. J. Earle, J. M. S. S. Esperanca, M. A. Gilea, J. N. C. Lopes, L. P. N. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon, J. A. Widegreen, *Nature*, **2006**, 439, 831.
- ³⁵ N. D. Humal, H. J. Kim, J. Kiefer *J. Phys. Chem. A* **2009** 113 10397-10404
- ³⁶ (a) H. Rodríguez, G. Gurau, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 3222. (b) M. Yoshizawa-Fujita, K. Johansson, P. Newmann, D. R. MacFarlane, M. Forsyth, *Tetrahedron Lett.*, **2006**, 47, 2755. (c) C.-M. Jin, B. Twamley, J.M. Shreeve, *Organometallics*, **2005**, 24, 3020.
- ³⁴ T. Veszprémi, M. Fehér *A kvantumkémia alapjai és alkalmazása* **2002** Műszaki Könyvkiadó
- ³⁵ M. B. Shiflett, A. Yokozeki *J. Chem. Eng. Data*, **2009**, 54, 108–114
- ³⁶ A. Chan Karl, A. Scheidt. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 4558–4559
- ³⁷ A. Pinkert, D. F. Goeke, K. N. Marsh S. Pang *Green Chem.*, DOI: 10.1039/c1gc15671c
- ³⁸ Zs. Kelemen, O. Hollóczki, J. Nagy, L. Nyulászi *Org. Biomol. Chem.*, **2011**, 9, 5362.