

**Szulfonált SIMes Rh(I)-N-heterociklusos karbén komplex  
alkalmazása allil-alkoholok redox izomerizációjának  
katalízisében**



**Tudományos Diákköri Konferencia Dolgozat**

Készítette: Tóbiás Eszter  
vegyésszmérnök, III. évfolyam

Témavezető: Dr. Czégéni Csilla Enikő  
tudományos segédmunkatárs

DEBRECENI EGYETEM  
Természettudományi és Technológiai Kar  
Fizikai Kémiai Tanszék

2012

## Tartalomjegyzék

|                                                                                       |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------|----|
| I. Bevezetés és célkitűzés .....                                                      | 3  |
| 2.1. Allil-alkoholok izomerizációja .....                                             | 5  |
| 2.2. N-heterociklusos karbén komplexek .....                                          | 7  |
| 2.3. Vízoldható foszfin ligandumok .....                                              | 8  |
| 2.4. Rh-karbén komplexek alkalmazása allil-alkoholok izomerizációs reakciójában ..... | 9  |
| III. Kísérleti rész .....                                                             | 12 |
| 3.1. Felhasznált anyagok, vegyszerek .....                                            | 12 |
| 3.2. Előállított vegyületek .....                                                     | 12 |
| 3.3. Kísérleti módszerek, technikák .....                                             | 13 |
| IV. Eredmények és értékelésük .....                                                   | 16 |
| V. Összefoglalás .....                                                                | 28 |
| VI. Summary .....                                                                     | 29 |
| Köszönetnyilvánítás .....                                                             | 31 |

**Rövidítések magyarázata:**

ATR - gyengített teljes visszaverődés (attenuated total reflection)

bmim - 1-butil-3-metilimidazol-2-ilidén

COD -  $\eta^4$ -ciklo-1,5-oktadién

DMSO - dimetil-szulfoxid

dppps - szulfonált-1,3-bisz(difenilfoszfino)propán

IMes - 1,3-bisz(2,4,6-trimetilfenil)imidazol-2-ilidén

mtpms - 3-difenilfoszfinobenzolszulfonsav nátrium-sója

mtppts - 3',3''-foszfintriilbenzolszulfonsav nátrium-sója

NHC - N-heterociklusos karbén

NMR - Nukleáris Mágneses Rezonancia

*p*-cimol - *p*-izopropil-toluol

PPh<sub>3</sub> - trifenil foszfin

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

SIMes - 1,3-bisz(2,4,6-trimetilfenil)imidazolin-2-ilidén

sSIMes - 1,3-bis(2,4,6-trimetil-3-nátrium-szulfonatofenil)imidazolin-2-ilidén

tht - tetrahidrotiofén

TOF - óránkénti katalitikus ciklusszám, turnover frequency  
(átalakult szubsztrátum)(katalizátor×idő)<sup>-1</sup>; mol/(mol×h)

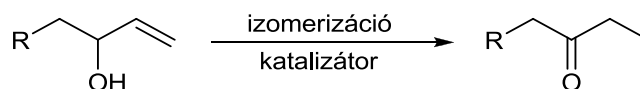
## I. Bevezetés és célkitűzés

Tudományos diákköri munkám céljával az allil-alkoholok Rh(I)-N-heterociklusos karbén komplexek által katalizált redox izomerizációs reakcióinak vizsgálatát tűztem ki. További célom volt a reakciókörülmények optimalizálása, valamint az izomerizációs reakciók kivitelezése csak vizes fázisban szerves oldószerek hozzáadása nélkül. Az optimális reakciókörülmények meghatározása céljából részletesen tanulmányoztam az okt-1-én-3-ol izomerizációját vizes közegű rendszerekben Rh(I)-NHC komplex használatával. Céljaim között szerepelt, hogy felderítsem az allil-alkoholok redox izomerizációjának elméleti hátterét, illetve célom volt a korábbi eredmények megismerése.

A katalitikus folyamatok során a kiindulási anyaghoz katalizátort adunk. Ez gyorsítja a reakciót, azáltal, hogy alacsonyabb energiaállapotú reakció utat nyit meg. Habár aktív résztvevője a katalitikus folyamatoknak a katalizátor, nem reagál el, a folyamat végén változatlan formában visszkapjuk. Fontos tulajdonsága a szelektivitás, vagyis, hogy csak a megfelelő folyamatot gyorsítja, ezáltal a többi háttérbe szorítja. Környezetvédelmi és gazdasági szempontból sem elhanyagolható, hogy a reakció után változatlan formában visszanyerhető, újrahasznosítható. Attól függően, hogy a katalizátor és a kiindulási anyagok ill. termékek egy fázisban vannak-e megkülönböztetünk heterogén és homogén katalízist. Amennyiben a katalizátor egy fázisban van a szubsztrátummal homogén katalitikus reakcióról beszélünk. Nagy előnye a heterogén reakciókkal szemben a szelektivitás, optimalizált reakciókörülmények mellett a kívánt funkciós csoport szelektíven átalakítható, további előnye, hogy a katalizátor teljes mennyisége részt vesz a reakcióban. Hátránya, hogy ezek a katalizátorok sok esetben érzékenyek a levegő oxigéntartalmára, magasabb hőmérséklet hatására elbomlanak. Heterogén katalitikus reakciók esetén a katalizátor és a szubsztrátum két külön fázist alkot. A katalízis ipari vonatkozását tekintve is nagyon jelentős. Az ammónia szintézise, oxidációja, a benzol hidrogénezése mind katalizátor által gyorsított reakció. Általánosan elmondható, hogy a katalizátorok ipari alkalmazása során a heterogén katalízis jelentősége nagyobb, ez annak köszönhető, hogy a reakciót követően a katalizátor minden különösebb probléma nélkül visszanyerhető, ismét hasznosítható ill. a katalizátor nem szennyezi a terméket.

Vizes-szerves kétfázisú katalízis esetén a katalizátort az egyik fázis, a szubsztrátumot és a terméke(ke)t a másik fázis oldja, így lehetőség nyílik a katalizátor visszanyerésére. Ideális esetben a szerves fázis vizsgálatát a katalizátor nem zavarja, a vizes fázisban maradt

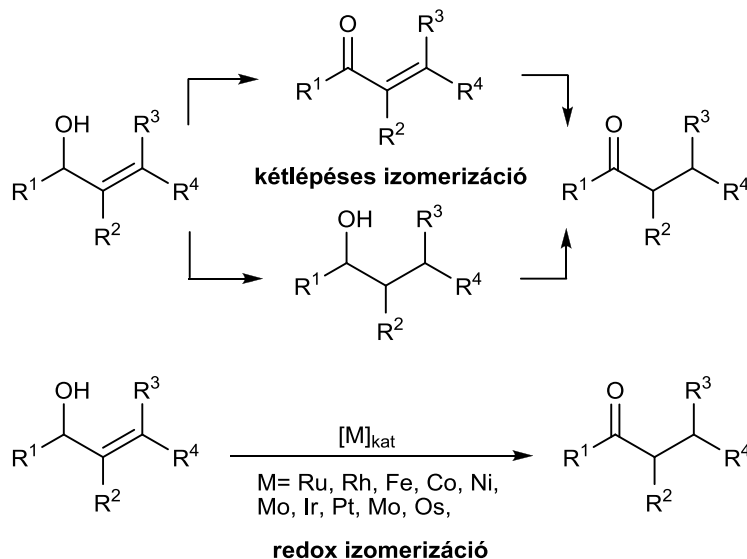
komplex pedig szennyeződésmentes és újabb ciklusban felhasználható. Így a vizes-szerves két fázisú katalízis mind a homogén mind a heterogén katalízis előnyeivel bír egyszerre. A homogén katalitikus rendszereket tekintve számos fémkomplex alkalmas izomerizációval történő karbonil vegyület kialakítására pl. Ru<sup>[1]</sup>, Rh<sup>[2]</sup>, Ir<sup>[3]</sup> komplexek, így az általam előállított Rh(I)-NHC komplex is képes lehet katalizálni a C=C kettős kötés lánc menti izomerizációját. Az allil-alkoholok redox izomerizációja során alkoholból keton képződik, ez egy katalitikus folyamat.



R= metil-, etil-, propil csoport és egyéb alifás csoportok

### 1. ábra: A redox izomerizáció általános egyenlete

Az allil-alkoholok karbonil vegyületekké történő átalakítása megvalósítható egy kétlépéses izomerizációval, ekkor egymást követően egy oxidációs és redukciós redukciós lépés játszódik le. Alternatív lehetőség a redox izomerizáció, mely egy lépésben játszódik le valamilyen fém katalizátort hatására (2. ábra).



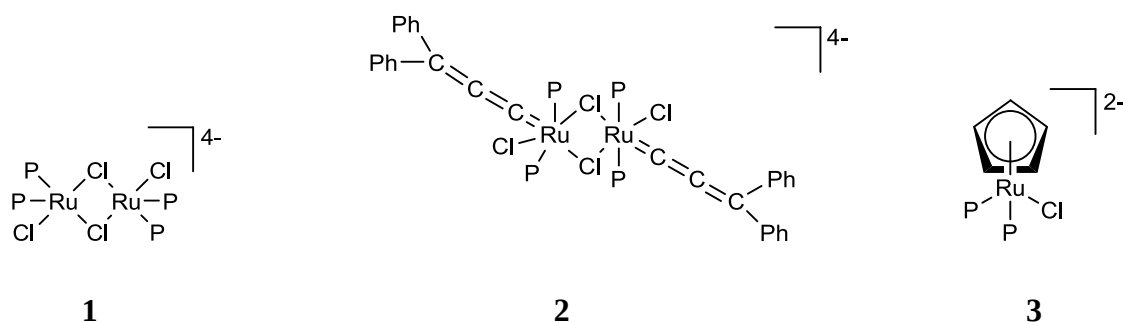
### 2. ábra: A kétlépéses és a redox izomerizáció általános sémája<sup>[3]</sup>

## II. Irodalmi előzmények

### 2.1. Allil-alkoholok izomerizációja

Az elmúlt évtizedekben átmenetifém-katalizált módszereket fejlesztettek ki allil-alkoholok redox izomerizációjára, csupán néhány érdekesebb komplexet sorolnék fel:  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  <sup>[1]</sup>,  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{BF}_4$  <sup>[2]</sup>,  $[\text{RuCl}_2\text{L}(\eta^6\text{-}p\text{-cimol})]$  <sup>[4]</sup>,  $\text{Na}_2[\text{RuClCp}(\text{mtpms})_2]$  <sup>[5]</sup>.

Az allil-alkoholok katalitikus izomerizációja megfelelő módszer a telített karbonil vegyületek szintézisére. Az érzékeny szubsztrátumok esetén redoxi reakció nem alkalmazható, viszont lehetőség nyílik az izomerizációra, ezáltal bármely szubsztrátum alkalmazható <sup>[5]</sup>. Az allil-alkoholok karbonil vegyületekké történő izomerizációját különböző átmenetifém komplexek, leggyakrabban Rh-, Ru- trifenilfoszinnokkal (*mtpms*,  $\text{PPh}_3$ ) alkotott komplexek felhasználásával hajtották végre <sup>[4]</sup>.



**3. ábra:** Foszfín tartalmú Ru-komplexek szerkezete <sup>[5]</sup>

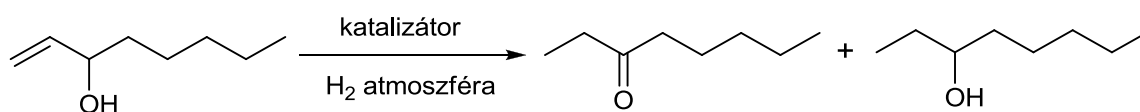
Az irodalomból számos allil-alkohol izomerizációja ismert. Vizsgálták különböző Ru- komplexek hatását az okt-1-én-3-ol izomerizációja során. A reakciókat enyhe körülmények között (60 °C, pH=7,0) vizes közegben vizsgálva 97% konverziót értek el az **1** Ru-komplex alkalmazásával. A pH hatását vizsgálva arra az eredményre jutottak, hogy a reakcióhoz optimális pH~5. A **2** Ru-komplex bizonyult a leghatékonyabbnak (1. táblázat) <sup>[5]</sup>.

| szubsztrátum   | konverzió (%) |     |     |
|----------------|---------------|-----|-----|
|                | 1             | 2   | 3   |
| Okt-1-én-3-ol  | 39            | 100 | 100 |
| Hept-1-én-3-ol | 36            | 99  | 97  |
| Hex-1-én-3-ol  | 96            | 99  | 99  |
| Pent-1-én-3-ol | 90            | 93  | 98  |
| But-1-én-3-ol  | 100           | 88  | 98  |
| Prop-2-én-1-ol | 10            | 55  | 100 |

**1. táblázat:** Az 1, 2, 3 Ru-komplexek összehasonlítása <sup>[5]</sup>

*Reakciókörülmények:* 0,01 mmol katalizátor, 3 mL foszfát puffer, 1 h, **1** 1,04 mmol szubsztrátum, 50 °C, pH = 7,0, **2** 1,00 mmol szubsztrátum 80 °C, pH = 5,0, **3** 1,00 mmol szubsztrátum, 80 °C, pH = 4,0

A korábban végzett vizsgálatok eredményei azt mutatják, hogy amennyiben a reakciót H<sub>2</sub> atmoszféra (1 bar) alkalmazásával végezzük, akkor a reakció nem szelektív, alkohol és keton termék is keletkezik.



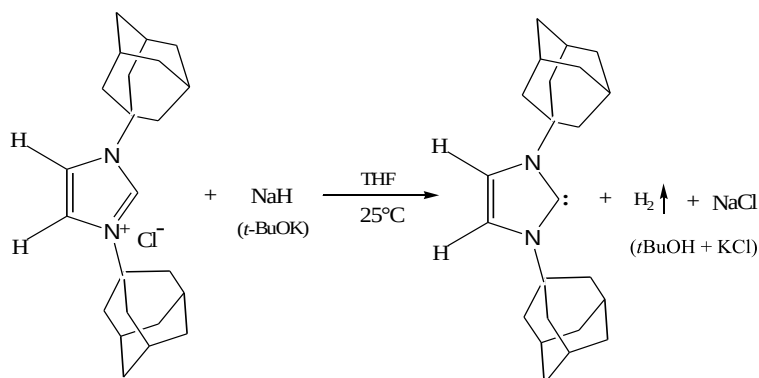
**4. ábra:** Okt-1-én-3-ol redox izomerizációja H<sub>2</sub> atmoszféra alkalmazásával

Az okt-1-én-3-ol izomerizációját vizsgálva [RuCl<sub>2</sub>L(η<sup>6</sup>-*p*-cimol)] használatával 1 bar H<sub>2</sub> atmoszféra alatt, 80 °C-on 60/1 szubsztrátum/katalizátor arány esetén a keletkezett termék 90% oktán-3-on, 5% pedig a hidrogénezett oktán-3-ol (L = 1-butyl-3-metil-imidazolin-2-ilidén) <sup>[4]</sup>.

Vizes közegben a [RuCl<sub>2</sub>L(H<sub>2</sub>O)(η<sup>6</sup>-*p*-cimol)] klorid disszociációt szenved, mely során [RuClL(H<sub>2</sub>O)(η<sup>6</sup>-*p*-cimol)]<sup>+</sup> és [RuL(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(η<sup>6</sup>-*p*-cimol)]<sup>2+</sup> jön létre, melyek tovább deprotonálhatóak. Ebben a vizes közegű rendszerben vizsgálták a reakció pH függését és a következőket tapasztalták: A reakció 6,9-7,5 pH között szelektív (81-84%-ban oktán-3-on képződik) míg pH=3 esetén a fő termék az oktán-3-ol (ekkor csupán 7% oktán-3-on képződik). Bázikus oldat esetén (pH = 12) 29% oktán-3-on és 10% oktán-3-ol képződött <sup>[4]</sup>.

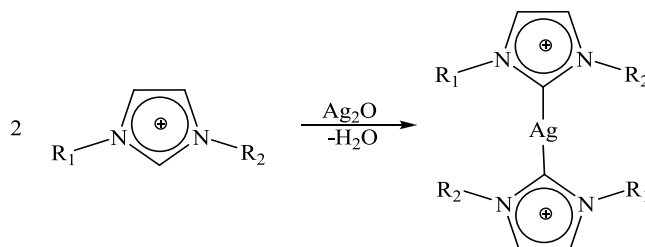
## 2.2. N-heterociklusos karbén komplexek

Az N-heterociklusos karbéneket (NHC) gyakran alkalmazzák mint az átmeneti fémek sokoldalú ligandumait. Maguk és fémkomplexeik hatékony katalizátorok a molekuláris kémiában és a makromolekuláris kémiában is. Több módszer ismeretes előállításukra, ezek közül a leggyakrabban használt módszer, amikor erős bázis segítségével azolium sót deprotonálnak <sup>[6], [7]</sup>.



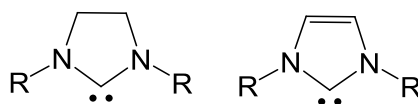
5. ábra: NHC előállítás erős bázis hozzáadásával <sup>[7]</sup>

A másik módszer az ezüst metatézises karbén-komplex előállítás, melynek során a kívánt komplex preparálását ezüst(I)-oxiddal történő Ag-karbén képzés előzi meg <sup>[8]</sup>.



6. ábra: Az Ag-NHC komplexek előállítása <sup>[7]</sup>

Munkám során a vízdoldható öttagú ciklusos diamino-karbének két fő típusával dolgoztam, melyek általános képletét az alábbi ábra mutatja:



7. ábra: 1,3-Diszubsztituált 4,5-dihidroimidazol-2-ilidén és imidazol-2-ilidén szerkezeti képlete (R = alifás, aromás)

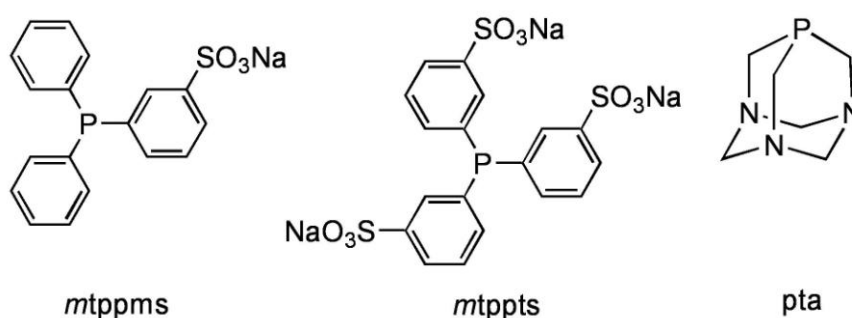
Az irodalomból csak kevés vízdoldható N-heterociklusos karbén komplex ismert. Ezek nagy részét is *in situ* állították elő és használták fel különböző kémiai folyamatok katalizálására.

Kutatócsoportunkban már korábban is foglalkoztak az N-heterociklusos karbén komplexek előállításával, mely során előállítottak vízdoldható NHC prekursorokat. Ezek egy részét imidazol és származékai alkilezésével illetve primer amin, glioxál és paraformaldehid kondenzációjával nyerték <sup>[9]</sup>. Továbbá direkt szulfonálást is használtak a karbén prekursor előállítására. A közvetlen szulfonálás során oleum és cc.H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4:1 arányú elegyét használták jeges fürdő alkalmazásával <sup>[10]</sup>.

### 2.3. Vízdoldható foszfin ligandumok

A foszfin ligandumok általában a foszfor atom nemkötő elektronpárján keresztül kapcsolódnak a központi fémionhoz. A legtöbb foszfin azonban nem oldódik vízben. Ezeket valamilyen ionos, vagy erősen poláros csoport (-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, -COO<sup>-</sup>, -OH, -NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) beépítésével lehet vízben oldhatóvá tenni. A szulfonált tercier-foszfin ligandumok jelentős vízdoldható ligandumok a fémorganikus kémiában, mivel a pH széles tartományában jól oldódnak vízben. A víz poláris tulajdonságának köszönhetően az egyik leggyakrabban használt oldószer, kémiai folyamatok reakcióközege, esetlegesen résztvevője is.

A fémorganikus vegyületek, így az N-heterociklusos karbének átmenetifém komplexei is vízben nem oldódnak, megfelelő vízdoldható ligandum alkalmazásával azonban stabilis, vízdoldható, katalitikus tulajdonságú átmenetifém komplex állítható elő. Munkám során a vízdoldhatóság elérése érdekében a katalizátort szulfonált imidazolinium só felhasználásával állítottam elő. Nagyon hatékony katalitikus reakció érhető el, ha vízdoldható foszfint is tartalmazó átmenetifém NHC komplexet használunk. A vízdoldható foszfin leggyakrabban monoszulfonált és triszulfonált trifenilfoszfin, és azok Na-sói <sup>[5]</sup>. Ilyen monoszulfonált trifenilfoszfin az általam használt mtppps.

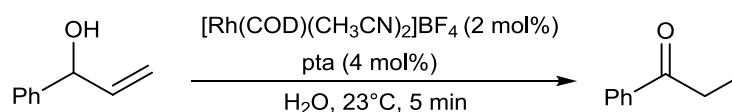


**8. ábra:** Vízdoldható foszfin származékok

#### 2.4. Rh-karbén komplexek alkalmazása allil-alkoholok izomerizációs reakciójában

Számos vízdoldható Rh(I)-komplexet alkalmaztak allil-alkoholok katalitikus izomerizációjában <sup>[2], [3], [11], [12]</sup>. Az elért TOF értékek 600 h<sup>-1</sup> alatti értékek voltak, kivéve az okt-1-én-3-ol Rh<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + mtppts esetén, ahol a TOF= 2520 h<sup>-1</sup>, 80 °C-on, THF-ban <sup>[11]</sup>.

Ahlsten és munkatársai előállítottak egy olyan kationos komplexet [Rh(COD)(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> melyet pta-val együtt használva nagyon hatékony katalizátora az első és másodrendű alkoholok izomerizációjának. Szobahőmérsékleten, vizes közegben az *in situ* elvégzett reakció 5 perc elteltével > 99%-os konverziót eredményezett <sup>[3]</sup>.



**9. ábra:** Rh(I)-komplex által katalizált izomerizáció vízben <sup>[3]</sup>

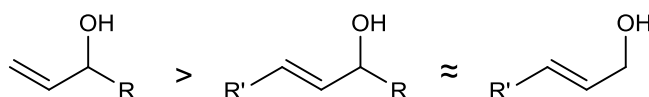
A legjobb aktivitást az aromás allil-alkoholok esetében tapasztalták. A reakció alacsony hőmérsékleten, rövid idő alatt, egyes esetekben már 5 perc alatt >99%-os konverziót eredményezett <sup>[2]</sup>. A következő táblázat ezen reakciók eredményeit mutatja:

| szubsztrátum | termék | t (min) | T (°C) | (%) |
|--------------|--------|---------|--------|-----|
|              |        | 5       | 23     | >99 |
|              |        | 15      | 23     | 98  |
|              |        | 15      | 23     | >99 |
|              |        | 60      | 23     | >99 |
|              |        | 60      | 23     | >99 |

**2. táblázat:** Az allil-alkoholok redox izomerizációja Rh(I)-katalizátorral <sup>[2]</sup>

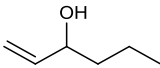
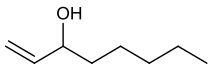
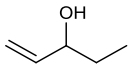
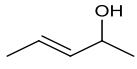
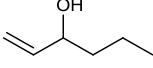
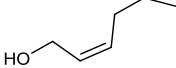
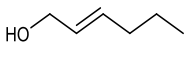
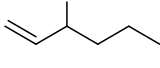
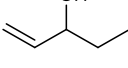
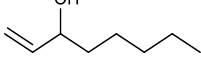
*Reakciókörülmények:* 0,4 vagy 0,8 mmol szubsztrátum, 2 mol% [Rh(COD)(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>, 4 mol% pta

*Bellefon* és munkatársai *ex situ* állítottak elő többek között Rh tartalmú katalizátorokat. Ilyen előállított katalizátor pl.: [Rh(COD)Cl]<sub>2</sub> + dppps komplexe, Rh<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + tppts NaOH jelenlétében alkotott komplexe. Vizes-szerves kétfázisú rendszerben, víz és *n*-heptán elegyét alkalmazva tanulmányoztak izomerizációs reakciókat. Vizsgáltak primer és szekunder alkoholokat láncközi és láncvégi C=C kötést tartalmazó esetben is. A láncközi kettős kötést tartalmazó primer és szekunder allil-alkoholok reaktivitása közel azonos, míg a láncvégi kettős kötést tartalmazó szekunder származékok reaktivitása nagyobb, ezt szemlélteti a következő ábra <sup>[11]</sup>.



**10. ábra:** Különböző allil-alkoholok reaktivitásának összehasonlítása <sup>[11]</sup>

Különböző allil-alkoholok reaktivitásának tanulmányozása során Rh/tppts-t tartalmazó katalitikus reakciókban kapott eredményeket a következő táblázatban foglaltam össze:

| szubsztrátum                                                                        | fém prekursor                                   | [Rh] (mmol/dm <sup>3</sup> ) | T ( °C) | TOF (h <sup>-1</sup> ) |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|------------------------------|---------|------------------------|
|    | Rh <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | 6,7                          | 80      | 2520 <sup>a</sup>      |
|    | Rh <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | 6,7                          | 80      | 490 <sup>a</sup>       |
|    | Rh <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | 6,7                          | 80      | 30 <sup>a</sup>        |
|    | RhCl <sub>3</sub>                               | 0,25                         | 50      | 540 <sup>a</sup>       |
|    | RhCl <sub>3</sub>                               | 0,25                         | 50      | 36 <sup>a</sup>        |
|    | RhCl <sub>3</sub>                               | 4,4                          | 70      | 31 <sup>a</sup>        |
|   | RhCl <sub>3</sub>                               | 4,5                          | 70      | 3,2 <sup>a</sup>       |
|  | RhCl <sub>3</sub>                               | 4,5                          | 70      | 3,1 <sup>a</sup>       |
|  | RhCl <sub>3</sub>                               | 24                           | 70      | 60 <sup>b</sup>        |
|  | RhCl <sub>3</sub>                               | 24                           | 70      | 63 <sup>b</sup>        |
|  | RhCl <sub>3</sub>                               | 24                           | 70      | 60 <sup>b</sup>        |

**3. táblázat:** Allil-alkoholok izomerizációja kétfázisú *n*-heptán/víz és egyfázisú THF rendszerben ródium(I) komplexek használatával <sup>[11]</sup>

*Reakciókörülmények:* *a:* *n*-heptán/víz kétfázisú rendszer, *b:* egyfázisú THF rendszer

A táblázat adatai alapján látszik, hogy a két folyadék fázisú reakciók esetén, Rh<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> katalizátor alkalmazásakor a szénatomszám növekedésével a TOF (h<sup>-1</sup>) csökken. A RhCl<sub>3</sub> esetében 70 °C-on egyfázisú rendszerben az óránkénti katalitikus ciklusszám közel állandó.

### III. Kísérleti rész

#### 3.1. Felhasznált anyagok, vegyszerek

A reakciók során használt oldószereket a VWR Kft. illetve a Molar Chemicals Kft. szállította. A ligandumok előállításához szükséges vegyszereket (IMes•HCl, SIMes•HCl) illetve a kísérleteim során használt allil-alkoholokat a Sigma–Aldrich Kft. szállította. A szulfonáláshoz szükséges óleumot (30%) a Merck Kft., a kénsavat a VWR Kft. szállította.

Az inert gázok (argon, nitrogén) (99,99%) a Linde cég termékei voltak, felhasználásuk közvetlenül a palackból történt.

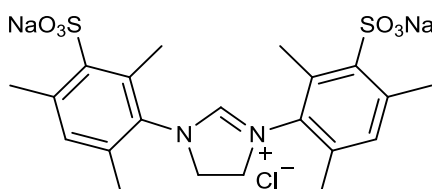
Az NMR mérésekhez a 99,9%-os D<sub>2</sub>O-t, MeOD-t a Sigma–Aldrich Kft.-től szereztük be.

A katalizátor előállításához szükséges [{RhCl(COD)}<sub>2</sub>] dimert a Pressure Chemical Co. biztosította számunkra.

#### 3.2. Előállított vegyületek

##### **1,3-bisz(2,4,6-trimetilfenil)imidazolinium klorid (SIMes•HCl) szulfonálása**

4 mL 30%-os füstölő kénsavat (óleum) és 1 mL cc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-at elegyítettem, melyet jeges fürdőben hűtöttem. Az elegyhez keverés közben lassan, kis részletekben 1,00 g (2,9 mmol) 1,3-bisz(2,4,6-trimetilfenil)imidazolinium-kloridot adtam. Miután szobahőmérsékletre melegedett, óvatosan egy 100 mL-es lombikba töltöttem, mely 36 g tört jeget tartalmazott. Az elegyet szilárd NaOH-ból készített 50%-os oldattal semlegesítettem a pH-t indikátorpapírral ellenőriztem. Tiszta oldatot kaptam, melyet vákuumban szárazra pároltam. A fehér, szilárd termék mellett nagy mennyiségben van jelen Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ami mellől a terméket hideg, szárított metanollal történő extrahálással távolítottam el. Az így kapott terméket vákuumban szárazra pároltam, a maradék nedvesség eltávolítása érdekében foszfor-pentoxid felett szárítottam. Kitermelés 82%.



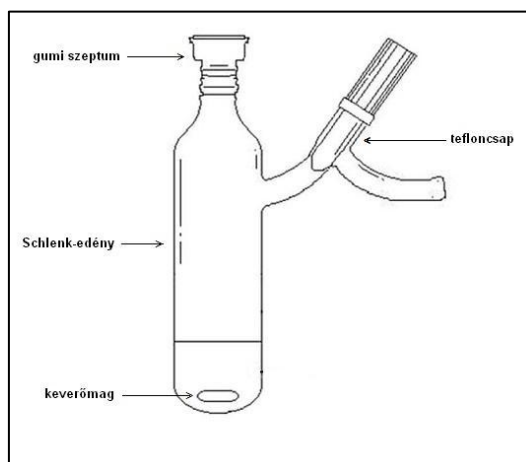
**11. ábra:** sSIMesH<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>

***[RhCl(sSImes)(COD)] komplex előállítása***

A  $[\text{RhCl}(\text{sSImes})(\text{COD})]$  komplexet Schlenk technikát alkalmazva állítottam elő inert (Ar vagy  $\text{N}_2$ ) atmoszférában. Egy Schlenk-edényben argon alatt, állandó keverés mellett 7 mL abszolút-metanolban oldottam 122 mg (0,222 mmol)  $\text{sSImesH}^+\text{Cl}^-$ -t. Ezt követően egyszerre adtam hozzá 55 mg (0,111 mmol)  $[\{\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}\}_2]$ -t és 307 mg (2,222 mmol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  keverékét. Az oldat élénksárga színű volt. A reakcióelegyet 4 órán keresztül reflux hőmérsékleten kevertettem. Ezt követően szobahőmérsékletűre hűtöttem, majd a fel nem oldódott  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -ot Schlenk szűrőben szűrtem. Ezt Hyflo Super Cell szűrési segédanyaggal inert körülmények között,  $\text{N}_2$  atmoszféra alkalmazásával hajtottam végre. Az oldatot szárazra párolva azt tapasztaltam, hogy az anyag nem szilárd, hanem ragacsos, higroszkópos tulajdonságú. Nem preparáltam ki szilárdan, hanem törzsoldatot készítettem belőle 5 mL abszolút-metanol felhasználásával, ebből vettem ki az egyes reakciókhoz szükséges mennyiséget.

***3.3. Kísérleti módszerek, technikák******Az okt-1-én-3-ol izomerizációja:***

A felhasznált foszfin levegő érzékenysége miatt a reakciókhoz – kivétel nélkül – oxigénmentesített ioncserélt vizet használtam. A víz oxigénmentesítését Schlenk-technika segítségével vákuum használatával végeztem. A még jobb oxigénmentesítés elérése érdekében vákuumozás közben a Schlenk-edényt nitrogén gázzal fűvattam át. A reakciókat kivétel nélkül oxigén kizárásával, nitrogén atmoszféra alatt végeztem el, melyhez Schlenk-edényt használtam, melynek sematikus rajza a következő ábrán látható:



**12. ábra:** Schlenk-edény sematikus rajza

A reakciókat nitrogén atmoszféra alatt hajtottam végre az esetek többségében a következőképpen: 3 mL oxigénmentesített vízhez 450  $\mu\text{L}$  az előzetesen készített törzsoldatból kivett (0,02 mmol)  $[\text{RhCl}(\text{sSImes})(\text{COD})]$  komplexet adtam, majd ehhez 8,0 mg (0,02 mmol, 1ekv.) *mtpms*-t és 144  $\mu\text{L}$  (1 mmol) okt-1-én-3-olt adtam. A gumiszeptummal lezárt reakcióedényt megfelelő hőmérsékletre előmelegített termosztátba tettem (ami általában 80 °C volt) és a megfelelő ideig kevertetem a reakcióelegyet. Az állandó hőmérsékletet Julabo F 25 típusú termosztáttal állítottam be.

A recirkulációs kísérleteknél a reakcióelegyet 2 mL hexánnal extraháltam argon alatt szobahőmérsékleten. A vizes oldatot használtam fel a további reakció ciklusokban úgy, hogy a hexános fázis eltávolítása után újabb szubsztrátum mennyiséget és 450  $\mu\text{L}$  MeOH-t adtam hozzá.

Megvizsgáltam, hogy milyen változás történik a termékeloszlásban, ha  $\text{H}_2$  atmoszféra alatt hajtom végre a reakciót. A  $\text{H}_2$  atmoszféra alatt történő reakciók esetén nyomásálló reaktorcsövet használtam, ezáltal be tudtam állítani az edényben az 1 bar  $\text{H}_2$  nyomást. Az alkalmazott üvegreaktor képe a következő ábrán látható:

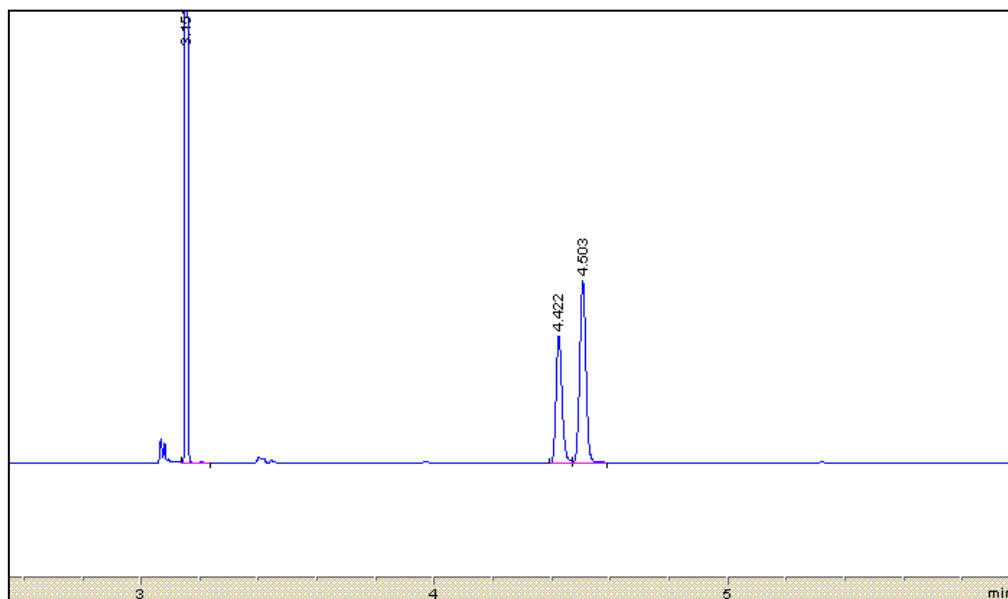


**13. ábra:** A nyomásálló üvegreaktor képe

### ***Az izomerizációs reakciók analízise***

A reakciók analízisét elsősorban gázkromatográfiásan végeztem. A reakcióelegyet minden alkalommal előkészítettem a gázkromatográfiás analízishez. Általában 2 mL kloroformmal extraháltam, majd a kloroformos fázist  $\text{MgSO}_4$ -al töltött Pasteur-pipettából készült szűrőn szűrtem meg, hogy a mintából eltávolítsam a vizet. Az okt-1-én-3-ol redox izomerizációs reakciójának vizsgálatához a következő beállításokat használtam:  $T_{\text{inj}} = 250\text{ °C}$ ,  $T_{\text{det}} = 250\text{ °C}$ ,  $V_{\text{injektált}} = 1\mu\text{L}$ , a kolonna hőmérséklete 90 °C. Méréseim közül egy minta

kromatogramot a 14. ábrán mutatok be, melyen látható a reakcióelegy komponenseinek elválasztása: 3,1 perc retenciós időnél található az oldószercsúcs, 4,4 percnél az okt-1-én-3-ol, 4,5 percnél az oktan-3-on csúcsa látható.



**14. ábra:** Kromatogram

A gázkromatográfiás analízisekhez lángionizációs detektorral ellátott AgilentTechnologies 7890 A típusú gázkromatográfot, valamint Agilent HP-5 (30 M 0.32 mm) kapilláris kolonnát használtam, a vivőgáz nitrogén volt.

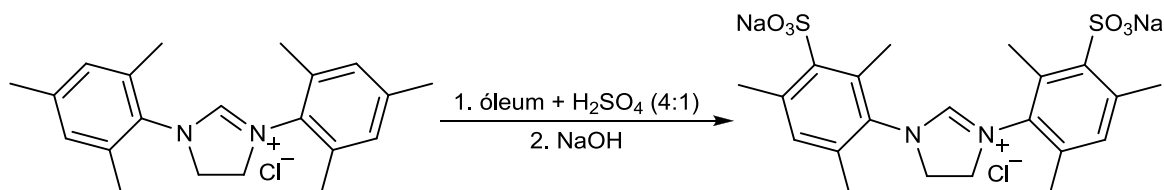
Az infravörös spektroszkópiás méréseket Perkin Elmer Instruments Spectrum One FT-IR spektrométeren végeztem, univerzális ATR mintakezelő modul használatával.

A tömegspektrometriás mérés BRUKER BioTOF II ESI-TOF spektrométeren történt a Debreceni Egyetem Alkalmazott Kémiai Tanszékén *Dr. Nagy Lajos* segítségével. A méréshez a Rh-komplexet 0,01 mg/mL koncentrációban MeOH-ban oldottam.

## IV. Eredmények és értékelésük

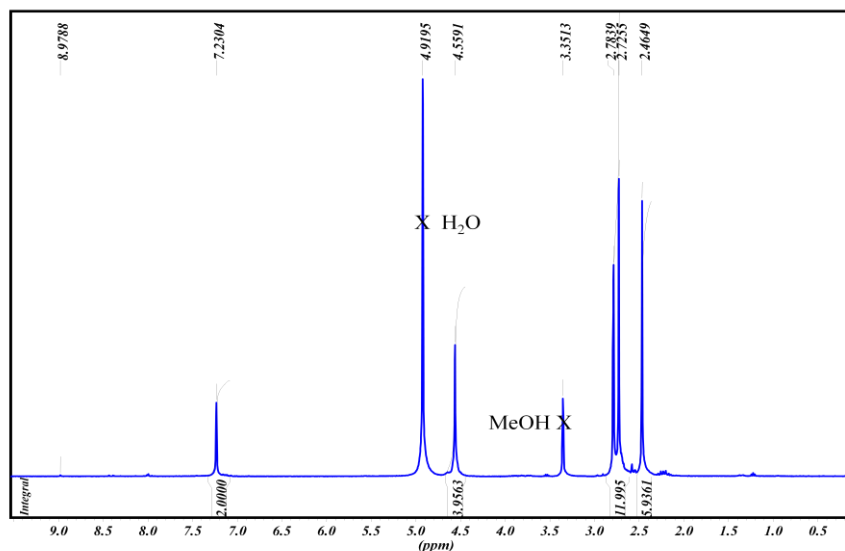
### Az előállított $s\text{SIMesH}^+\text{Cl}^-$

A  $s\text{SIMesH}^+\text{Cl}^-$  előállítását  $\text{SIMesH}^+\text{Cl}^-$  0-4 °C közötti füstölgő kénsavval történő szulfonálással végeztem, viszonylag jó kitermeléssel (82%) a 15. ábrán bemutatott reakcióséma szerint. A kapott termék kiválóan oldódik vízben, alkoholokban és DMSO-ban, azonban más szerves oldószerekben oldhatatlan.

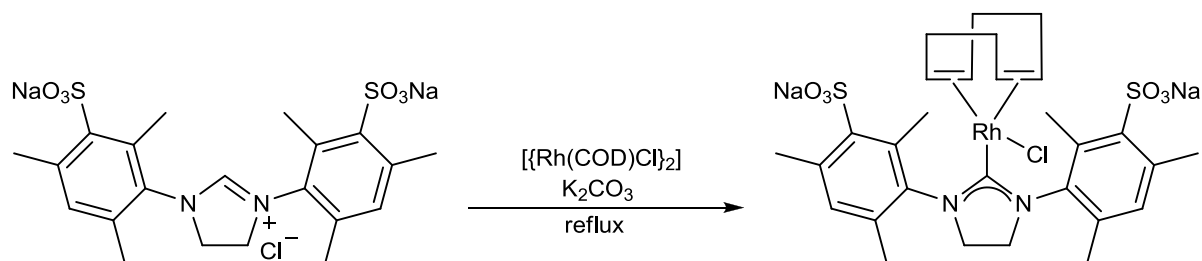


15. ábra: A  $s\text{SIMesH}^+\text{Cl}^-$  előállítása

A terméket  $^1\text{H}$ -NMR-el azonosítottam. A  $\text{D}_2\text{O}$ -ban felvett  $^1\text{H}$ -NMR spektrumot a 16. ábrán mutatom be. A kapott kémiai eltolódások jó egyezést mutatnak az irodalomban publikált eredményekkel <sup>[10], [13]</sup>.  $^1\text{H}$  NMR (360 MHz, MeOD),  $\delta$  [ppm]: 8,97 (s, 1H,  $\text{N-CH}_{im}\text{-N}$ ); 7,23 (s, 2H,  $\text{CH}_{aril}$ ); 4,56 (s, 4H,  $\text{CH}_{2im}$ ); 2,78 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 2,73 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 2,46 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ).  $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2\text{ClNa}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  összegképletre számolt elemanalízis 44,48% C, 5,15%, H, 4,94% N, 11,31% S, mért 44,74% C, 5,60% H, 4,92% N, 11,11% S.



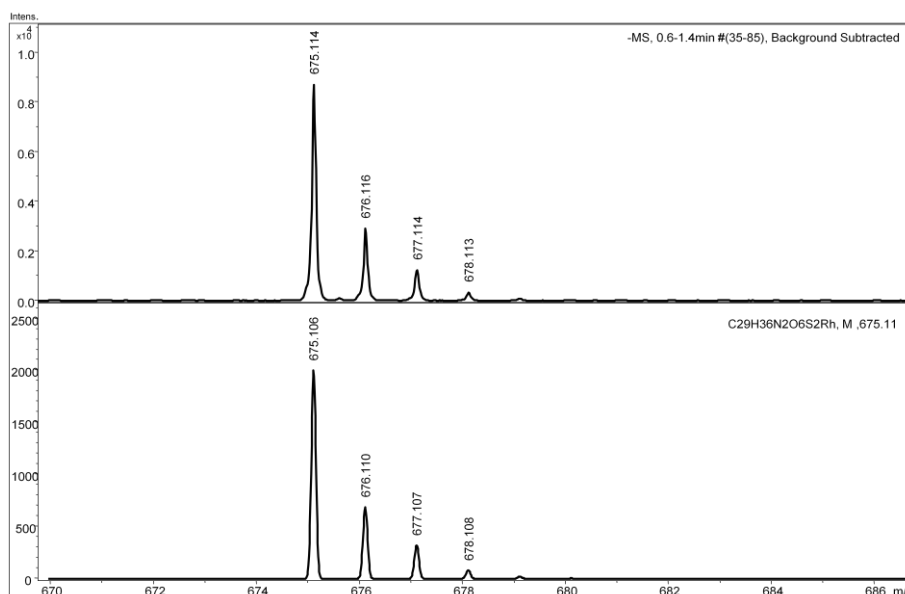
16. ábra: A  $s\text{SIMesH}^+\text{Cl}^-$   $^1\text{H}$ -NMR spektruma

**Az előállított  $[\text{RhCl}(\text{sSImes})(\text{COD})]$ -komplex****17. ábra:** A  $[\text{RhCl}(\text{sSImes})(\text{COD})]$  előállítás sémája

A  $[\text{RhCl}(\text{sSImes})(\text{COD})]$  komplexet az irodalomban már korábban a nem vízzoldható Rh(I)-NHC komplexek esetén közölt recept módosításaival állítottam elő <sup>[14]</sup>  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  és  $\text{K}_2\text{CO}_3$  felesleg jelenlétében MeOH-ban reflux hőmérsékleten kevertetve, 4 óra alatt. A kapott komplex kiválóan oldódik vízben.

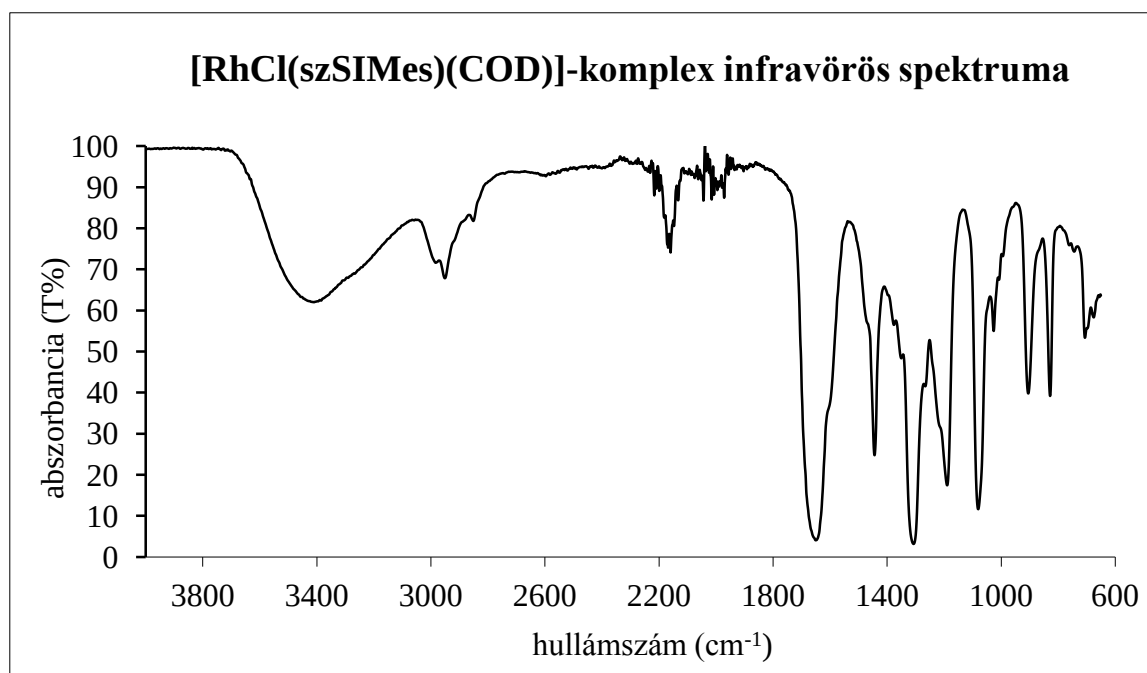
A  $^{13}\text{C}$ -NMR-ben kapott kémiai eltolódások jó egyezést mutatnak az irodalomban leírt nem vízzoldható analógokkal <sup>[14]</sup>. A MeOD-ban felvett spektrumban a karbén szénatom rezonancia jele 207,6 ppm-nél egy dublett  $^1J_{\text{Rh-C}} = 47,6$  Hz csatolási állandóval. Herrmann és munkatársai Rh-karbén szénatomok rezonancia jeleit 179,6 ppm - 209,8 ppm tartományban írták le 46,4 Hz – 50,8 Hz közötti csatolási állandóval <sup>[14]</sup>.

A  $[\text{RhCl}(\text{sSImes})(\text{COD})]$  komplex azonosításához felvettem a komplex ESI-TOF MS spektrumát, melyben azonosítottam a molekulaiont, 675,114 Da. A mért izotópeloszlás teljes mértékben megegyezik a számított izotópeloszlással, amint azt a következő ábra is mutatja.



**18. ábra:** A  $[\text{RhCl}(\text{sSImes})(\text{COD})]$  mért (felül) és számított (alul) ESI-TOF MS izotóp eloszlása ( $\text{C}_{29}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2\text{Rh}$  ESI-MS  $m/z$  mért: 675,114; számított: 675,106)

A következő ábrán a  $[\text{RhCl}(\text{sSImes})(\text{COD})]$ -komplex IR spektruma látható. A diagramon  $1189\text{ cm}^{-1}$  és  $1080\text{ cm}^{-1}$  értékek a szulfonsav-csoportra jellemző jellegzetes infravörös sávok.



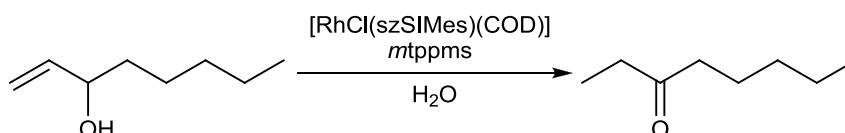
**19. ábra:** A  $[\text{RhCl}(\text{sSImes})(\text{COD})]$ -komplex infravörös spektruma

### ***Rh(I) komplexek alkalmazása allil-alkoholok izomerizációs reakcióiban***

Kutatócsoportunkban korábban már tanulmányozták allil-alkoholok izomerizációját vízdoldható Ru(II)-NHC komplexekkel<sup>[4]</sup> illetve foszfin tartalmú Rh(I)-NHC komplexekkel<sup>[15]</sup>. Ezen Rh(I) komplexek esetén a vízdoldhatóságot a koordinálódott vízdoldható foszfin (mttps, pta) biztosította. Munkám során olyan vízdoldható Rh(I)-NHC komplexet állítottam elő amelyben a vízdoldhatóságért a szulfonált NHC felelős. A reakciókörülmények optimalizálásához kiválasztottam az okt-1-én-3-olt. Megvizsgáltam a [RhCl(sSIMes)(COD)] katalitikus aktivitását, 55 °C-on, 2 óra alatt 15% konverziót kaptam.

Az allil-alkoholok redox izomerizációja során H<sub>2</sub> atmoszféra alkalmazásával alkohol és keton termék keletkezik. H<sub>2</sub> atmoszféra alkalmazásával történő reakció során 0,02 mmol katalizátor került felhasználásra 2 órás reakcióban 55 °C-on, 18% oktán-3-on és 2% oktán-3-ol képződött.

Az okt-1-én-3-ol izomerizációját megvizsgáltam [RhCl(sSIMes)(COD)] katalizátor mtpms foszfin ligandum jelenlétében.



**20. ábra:** Az okt-1-én-3-ol redox izomerizációja

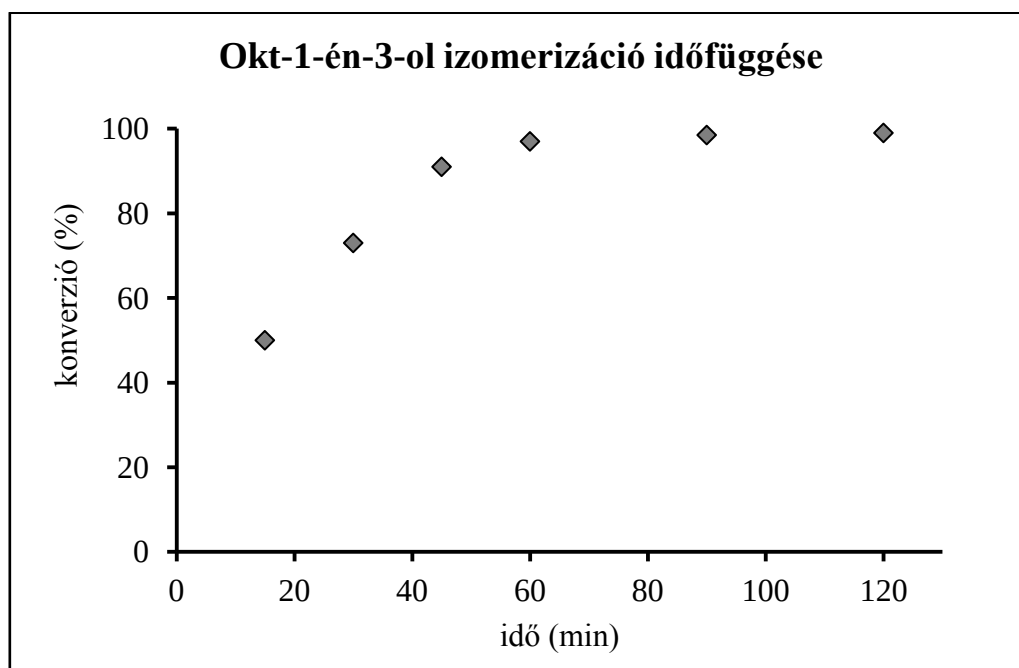
A következő táblázatban az általam vizsgált azonos körülmények között különböző katalizátorok használatával lejátszódó reakciókat hasonlítom össze. Vizsgáltam a reakciót [RhCl(sSIMes)(COD)], [RhCl(sSIMes)(COD)] + H<sub>2</sub> atmoszféra, illetve [RhCl(sSIMes)(COD)] + mtpms alkalmazásával.

| Katalizátor                                                  | oktán-3-on (%) | oktán-3-ol (%) |
|--------------------------------------------------------------|----------------|----------------|
| [RhCl(sSIMes)(COD)]                                          | 15             | 0              |
| [RhCl(sSIMes)(COD)] + H <sub>2</sub> atmoszféra <sup>a</sup> | 18             | 2              |
| [RhCl(sSIMes)(COD)] + mtpms <sup>b</sup>                     | 43             | 0              |

**4. táblázat:** Okt-1-én-3-ol izomerizáció/hidrogénezés

*Reakciókörülmények:* 1 mmol okt-1-én-3-ol, 0,02 mmol katalizátor, 55 °C, 2 h, 3 mL H<sub>2</sub>O, 450 µL MeOH, *a:* 1 bar nyomású H<sub>2</sub> atmoszféra, *b:* 0,02 mmol mtpms,

Munkám során vizsgáltam különböző tényezők (pl.: hőmérséklet, koncentráció) hatását az izomerizációs reakcióra. Először is azt szerettem volna kideríteni, hogy milyen a reakció időfüggése, mennyi az optimális reakció idő.

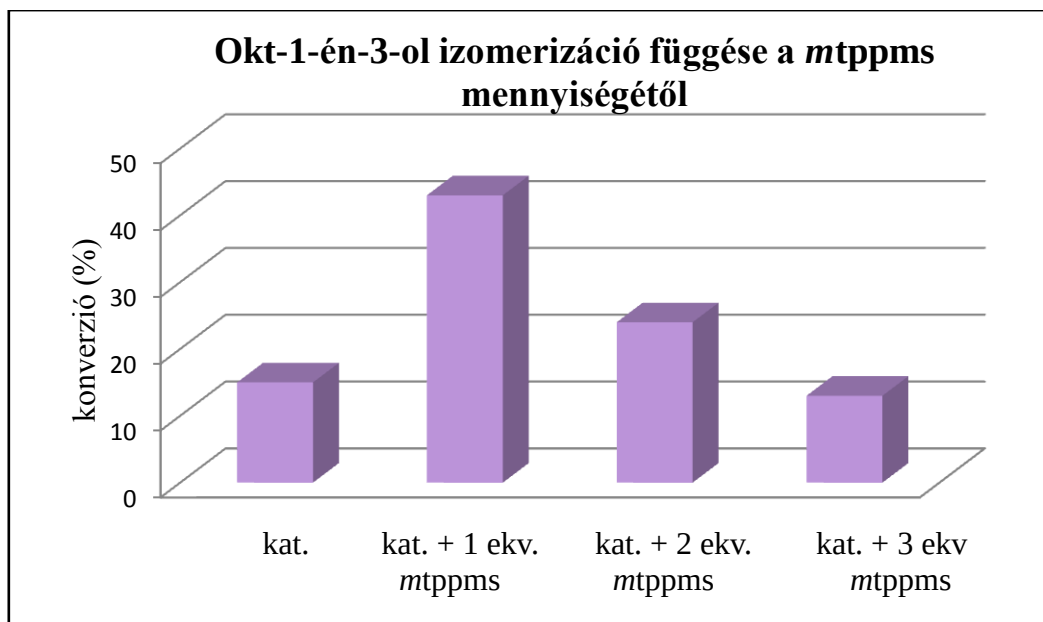


**21. ábra:** Az okt-1-én-3-ol izomerizáció időfüggése

*Reakciókörülmények:* 1 mmol okt-1-én-3-ol, 0,02 mmol katalizátor, 0,02 mmol mtpms, 80 °C, 2 h, 3 mL H<sub>2</sub>O, 450 µL MeOH

Az időfüggés vizsgálata során ugyanazon reakcióelegyből vettem mintákat, ezáltal biztosítva az azonos reakciókörülményeket. A kapott eredményből egyértelműen meghatározható, hogy az idő előre haladtával a konverzió mértéke növekszik, telítési görbét kapunk. Egy óra elteltével már majdnem teljes konverzió (97%) érhető el, ezért a reakciók többségét egy óra alatt végeztem.

Vizsgáltam az okt-1-én-3-ol izomerizációs reakcióját *mtp*pm<sub>s</sub> felesleg jelenlétében. A kapott eredményeket az 22. ábrán tüntettem fel. Az eredmények azt mutatták, hogy a ligandum felesleg jelentősen inhibálja a reakciót. A legjobb katalitikus aktivitás egy ekvivalens mennyiségnél érhető el. A reakciókat döntő többségében ezen okok miatt egy ekvivalens mennyiségű *mtp*pm<sub>s</sub>-el végeztem.

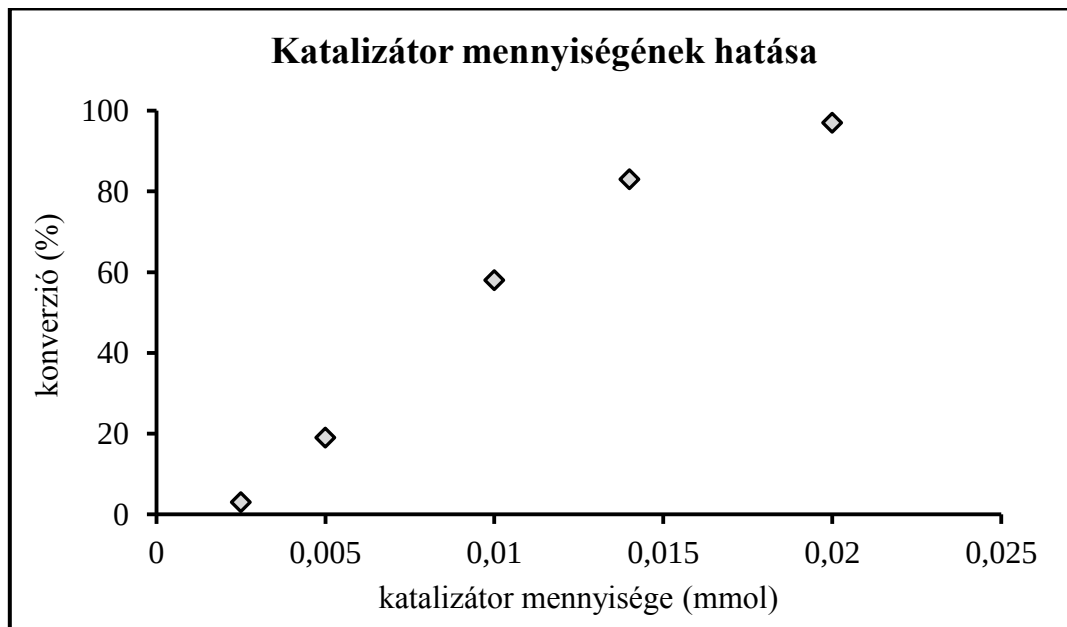


**22. ábra:** Az okt-1-én-3-ol izomerizáció függése a *mtp*pm<sub>s</sub> mennyiségétől

*Reakciókörülmények:* 1 mmol okt-1-én-3-ol, 0,02 mmol katalizátor, 55 °C, 2 h, 3 mL H<sub>2</sub>O, 450 µL MeOH, kat.=[RhCl(*s*SIMes)(COD)]

Környezetvédelmi és gazdasági szempontból sem elhanyagolható a felhasznált katalizátor mennyisége. Terveim között szerepelt a felhasznált katalizátor mennyiségének optimalizálása.

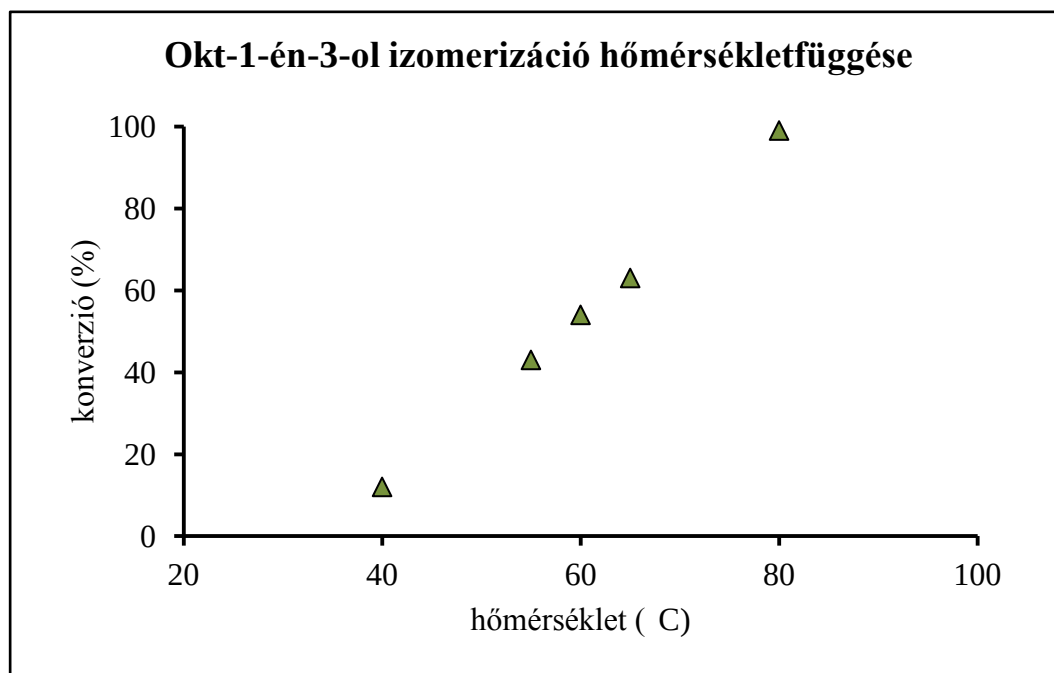
A következő ábra a katalizátor mennyiségének hatását mutatja be a reakció lejátszódására.



**23. ábra:** A katalizátor mennyiségének hatása az okt-1-én-3-ol izomerizációjára

*Reakciókörülmények:* 1 mmol okt-1-én-3-ol, katalizátorra nézve 1 ekv. mtpms, 80 °C, 1 h, 3 mL H<sub>2</sub>O, 450 µL MeOH

Energiatakarékosság szempontjából fontos, hogy mennyi energiát használunk el a reakcióelegy optimális hőmérsékleten tartásához. Továbbá figyelni kell arra is, hogy túl magas hőmérsékleten a katalizátor tönkremehet.



**24. ábra:** Az okt-1-én-3-ol izomerizáció hőmérsékletfüggése

*Reakciókörülmények:* 1 mmol okt-1-én-3-ol, 0,02 mmol katalizátor, 0,02 mmol *mtp*pms, 2 h, 3 mL H<sub>2</sub>O, 450 µL MeOH

Megvizsgáltam a [RhCl(*s*SIMes)(COD)] komplex egy ekvivalens *mtp*pms jelenlétében mutatott katalitikus aktivitását különböző hőmérsékleten, a kapott eredményeket átlagoltam és 24. ábrán tüntettem fel. A reakció 40 °C alatt nagyon lassú. A hőmérséklet emelésével nő a konverzió.

Megvizsgáltam a metanol mennyiségének hatását is a konverzióra, a kapott eredményeket a következő táblázat tartalmazza:

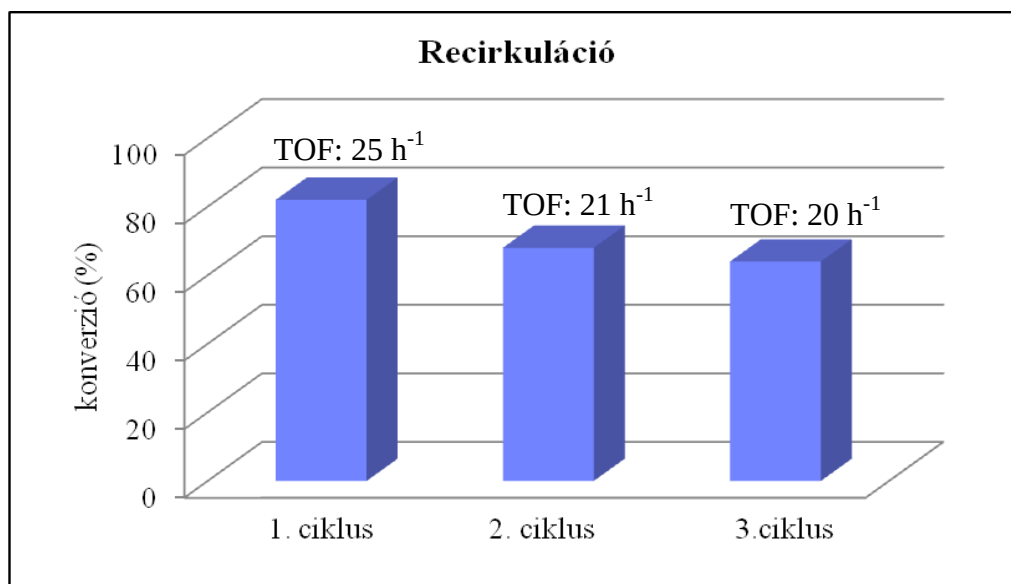
| Minta száma | %(V/V) MeOH (%) | konverzió (%) | TOF ( $\text{h}^{-1}$ ) |
|-------------|-----------------|---------------|-------------------------|
| 1           | 0               | 41            | 21                      |
| 2           | 13              | 60            | 30                      |
| 3           | 25              | 86            | 43                      |
| 4           | 45              | 88            | 44                      |

**5. táblázat:** Az okt-1-én-3-ol izomerizáció metanol függése

*Reakciókörülmények:* 1 mmol okt-1-én-3-ol, 0,02 mmol katalizátor, 0,02 mmol mtppps, 70 °C, 1 h, 3 mL H<sub>2</sub>O

Vízben végrehajtva reakciót 1 óra alatt 70 °C-on 41% konverziót tapasztaltam. A MeOH mennyiségének növelése egyértelműen növeli a konverziót, azonban 25% és 45% (V/V) MeOH tartalmú reakciók között már nincs jelentős különbség. Valószínűsíthető, hogy a MeOH-nak a szubsztrátum beoldódásában van jelentős szerepe.

A recirkuláció során a katalizátorok azon hasznos és fontos tulajdonságát használjuk ki, hogy a reakció lejátszódása után a katalizátor változatlan formában visszanyerhető és újra felhasználható. Természetesen a katalitikus aktivitása kisebb mértékben változik egy-egy reakció lejátszódása után.

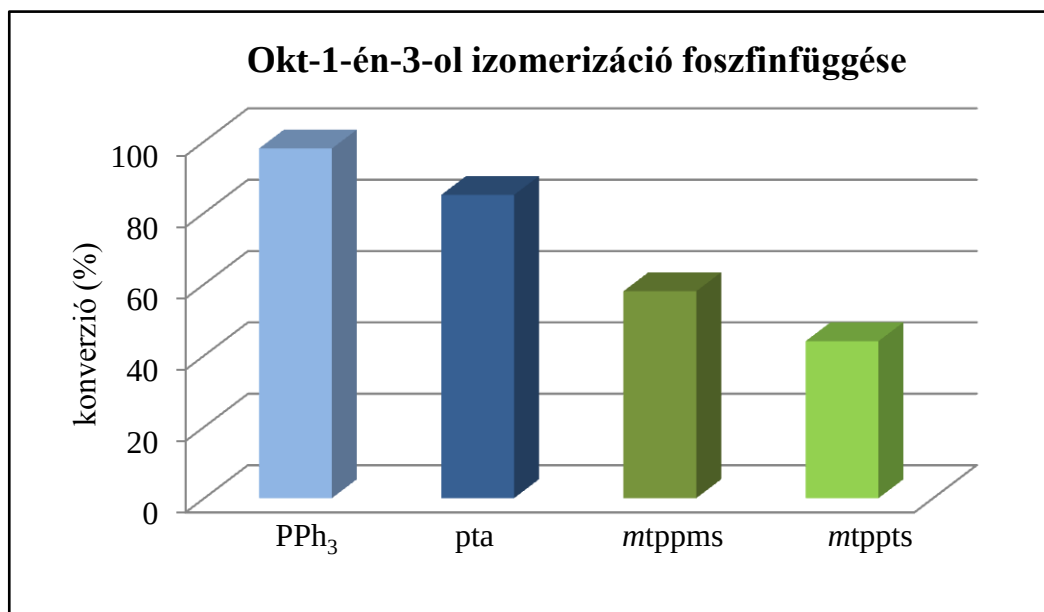


**25. ábra:** A katalizátor újrahasznosíthatósága

*Reakciókörülmények:* 1 mmol okt-1-én-3-ol, 0,02 mmol katalizátor, 0,02 mmol mtppps, 70 °C, 1,5 h, 3 mL H<sub>2</sub>O, 450  $\mu\text{L}$  MeOH

A recirkulációs reakciót 70 °C hőmérsékleten másfél óra alatt hajtottam végre. A szobahőmérsékletre lehűtött oldatot 2 mL hexánnal extraháltam argon alatt. A hexános fázis eltávolítása után a katalizátort tartalmazó vizes fázis ismét használható katalitikus reakcióban. Jelen esetben a  $[\text{RhCl}(\text{sSImes})(\text{COD})]$  + *mtp* katalitikus aktivitása még a harmadik ciklusban sem csökken jelentős mértékben.

Azonos reakciókörülmények mellett megvizsgáltam különböző foszfinok hatását az okt-1-én-3-ol izomerizációs reakciójára. A kapott eredményeket a 26. ábrán tüntettem fel



**26. ábra:** Az okt-1-én-3-ol izomerizáció foszfinfüggése

*Reakciókörülmények:* 1 mmol okt-1-én-3-ol, 0,01 mmol katalizátor, 0,01 mmol foszfin (1 ekv.), 80 °C, 1 h, 3 mL  $\text{H}_2\text{O}$ , 450  $\mu\text{L}$  MeOH

A foszfin függés vizsgálata azt mutatta, hogy a  $\text{PPh}_3$  használata mellett volt a legnagyobb a konverzió, azonban a legkevésbé aktívnak bizonyuló mtppts alkalmazása esetén is 1 óra alatt 80 °C-on 44% konverzió érhető el.

| <b>[RhCl(bmim)(COD)]<sup>(a)</sup></b>                | <b>[RhCl(sSImes)(COD)]</b>          |
|-------------------------------------------------------|-------------------------------------|
| 22%                                                   | 19%                                 |
| <b>[Rh(bmim)(COD)(mtppts)]Cl<sup>(a)</sup></b>        | <b>[RhCl(sSImes)(COD)] + mtppts</b> |
| 2%                                                    | 44%                                 |
| <b>[Rh(bmim)(COD)pta]BF<sub>4</sub><sup>(a)</sup></b> | <b>[RhCl(sSImes)(COD)] + pta</b>    |
| 3%                                                    | 85%                                 |
|                                                       | <b>[RhCl(sSImes)(COD)] + mtppts</b> |
|                                                       | 58%                                 |

**7. táblázat:** Különböző Rh(I)-NHC komplexek összehasonlítása

*Reakciókörülmények:* 1 mmol okt-1-én-3-ol, 0,01 mmol [Rh] katalizátor, 80 °C, 1 h, 3 mL H<sub>2</sub>O, 450 µL MeOH, (a) pH = 7,0, 0,1 M foszfát puffer, 0,1 mmol [HCOONa]

Összehasonlítva a kutatócsoportunkban korábban kapott eredményeket <sup>[15]</sup> a [RhCl(sSImes)(COD)] komplexszel mért konverziókkal, amint azt a 7. táblázatból látjuk a foszfint nem tartalmazó rendszerekben kapott eredmények közel azonosak, azonban az *in situ* előállított sSImes-t és foszfint tartalmazó komplexek katalitikus aktivitása lényegesen jobb, mint a bmim-et és foszfint tartalmazó, preparált komplexekkel. Valamint a vízzoldható foszfint és vízzoldható karbént egyaránt tartalmazó komplexek oldhatósága szerves oldószerekben kicsi, így nem szennyezi be a terméket, ami különösen gyógyszeripari szempontból lehet fontos.

Más allil-alkohol származékokat is vizsgáltam ugyanilyen körülmények között. Az első félóra utáni konverzióból számolt kezdeti óránkénti katalitikus ciklusszámra (TOF) 22-28 h<sup>-1</sup> közötti értéket kaptam. Ahogy nő a szubsztrátumok vízőldékonysága úgy csökken konverzió. A kapott eredményeket táblázatosan foglaltam össze (8. táblázat).

| szubsztrátum                | %   | TOF( h <sup>-1</sup> ) |
|-----------------------------|-----|------------------------|
| hept-1-én-3-ol <sup>a</sup> | 76% | 38                     |
| hex-1-én-3-ol <sup>a</sup>  | 75% | 38                     |
| pent-1-én-3-ol <sup>b</sup> | 70% | 35                     |
| but-1-én-3-ol <sup>b</sup>  | 45% | 23                     |
| prop-1-én-3-ol <sup>b</sup> | 44% | 22                     |

**8. táblázat:** Különböző allil-alkoholok izomerizációja

*Reakciókörülmények:* 1 mmol szubsztrátum, 0,01 mmol katalizátor, 0,01 mmol mtpms, 80 °C, 30 min, *a*: 225 µL MeOH, 3 mL H<sub>2</sub>O, *b*: 3 mL H<sub>2</sub>O

## V. Összefoglalás

Munkám során az allil-alkoholok, nevezetesen az okt-1-én-3-ol redox izomerizációját vizsgáltam vízoldható NHC karbén komplex alkalmazásával. Az izomerizációs reakciót különböző körülmények között vizsgáltam, az optimális reakciókörülmények elérése érdekében.

A mérések során az általam előállított  $[\text{RhCl}(\text{sSImes})(\text{COD})]$  karbén komplex katalitikus hatását használtam ki az izomerizáció vizsgálata során. A reakciókat oxigén kizárásával,  $\text{N}_2$  atmoszféra alatt Schlenk-technika alkalmazásával hajtottam végre. Végeztem kísérleteket  $\text{H}_2$  atmoszféra alkalmazásával, ezekben az esetekben nyomásálló üvegreaktort használtam. A termékarány megállapítását gázkromatográfiás analízissel végeztem.

$[\text{RhCl}(\text{sSImes})(\text{COD})]$  komplexet használva az izomerizáció során a konverzió mértéke alacsony. Vizsgáltam olyan rendszereket is, amelyet  $\text{H}_2$  atmoszféra alatt hajtottam végre, ebben az esetben alkohol és keton keletkezett termékként, de mindkettő csekély mennyiségben. Különböző foszfinok és a  $[\text{RhCl}(\text{sSImes})(\text{COD})]$  együttes alkalmazása esetén már jelentős mennyiségű termék figyelhető meg.

A konverzió a reakcióidő függvényében növekszik, telítési görbét kapunk, a reakció  $80\text{ }^\circ\text{C}$ -on egy óra alatt majdnem teljesen végbement (97%). Vizsgáltam a reakció hőmérsékletfüggését, azt tapasztaltam, hogy a hőmérséklet emelésével a konverzió nő.

Megállapítottam, hogy a katalizátor mennyiségéhez képest egy ekvivalens mennyiségű mtpms alkalmazása mellett a legnagyobb a konverzió mértéke.

Megvizsgáltam a katalizátor újrahasznosíthatóságát vizes-szerves kétfázisú rendszerben. Egymást követő három katalitikus ciklusban megfigyelhető ugyan a katalizátor aktivitásának csökkenése, azonban megállapítható, hogy eredményesen újrahasznosítható.

## VI. Summary

During my work I studied redox isomerization reactions of allylic-alcohols catalyzed by a water-soluble Rh(I)-N-heterocyclic carbene complex. The isomerization reaction was investigated under various conditions to find the optimal reaction conditions. I studied the effect of time, the effect of temperature, the influence of varying MeOH concentration and the effect of using various phosphines.

Catalytic properties of  $[\text{RhCl}(\text{sSImes})(\text{COD})]$  complex was studied in the isomerization of allylic alcohols. All reactions were carried out under oxygen-free atmosphere ( $\text{Ar}$  or  $\text{N}_2$ ). The product distribution was determined by gas chromatography.

Isomerization reactions catalyzed by  $[\text{RhCl}(\text{sSImes})(\text{COD})]$  resulted in low conversions. I studied the isomerization reactions under  $\text{H}_2$  pressure (1 bar) but in this case the reaction was not selective both keton and alcohol products were obtained. The results show that the addition of various phosphines increases the conversion.

The time dependence of the redox isomerization of oct-1-en-3-ol catalyzed by  $[\text{RhCl}(\text{sSImes})(\text{COD})] + \text{mtpms}$  was also studied. Close to quantitative yield (97%) was achieved at 80 °C in 1 hour. The conversion of oct-1-en-3-ol increased as a function of temperature, however below 40 °C the isomerization was very slow.

The possible reuse of the catalyst in the isomerization of oct-1-en-3-ol was investigated. The results showed that the catalyst could be reused at least three times without significant loss of catalytic activity.

In summary the water soluble Rh(I)-NHC complex showed good catalytic activity in homogenous aqueous solutions in presence of one equivalent of monosulfonated triphenylphosphine.

## Irodalomjegyzék

- [1] V. Cadierno, S. E. García-Garrido, J. Gimeno, A. Varela-Alvarez, J. A. Sordo, *Journal of the American Chemical Society*, 128, **2006**, 1360-1370.
- [2] N. Ahlsten, H. Lundberg, B. Martín-Matute, *Green Chemistry*, 12, **2010**, 1628-1633.
- [3] N. Ahlsten, A. Bartoszewicz, B. Martín-Matute, *Dalton Transactions*, 41, **2012**, 1660-1670.
- [4] M. Fekete, F. Joó, *Catalysis Communications*, 7, **2006**, 783-786.
- [5] T. Campos-Malpartida, M. Fekete, F. Joó, Á. Kathó, A. Romerosa, M. Saoud, W. Wojtków, *Journal of Organometallic Chemistry*, 693, **2008**, 468-474.
- [6] M. Fèvre, J. Pinaud, A. Lentenuer, Y. Gnanou, J. Vignolle, D. Taton, K. Miqueu, J. Sotiropoulos, *Journal of the American Chemical Society*, 134, **2012**, 6776-6784.
- [7] A. J. Arduengo III., R. L. Harlow, M. Kline, *Journal of the American Chemical Society*, 113, **1991**, 361.
- [8] H. M. J. Wang, I. J. B. Lin, *Organometallics*, 17, **1998**, 972-975.
- [9] A. Almássy, Cs. E. Nagy, A. C. Bényei, F. Joó, *Organometallics*, 29, **2010**, 2484-2490.
- [10] Cs. E. Czégéni, G. Papp, Á. Kathó, F. Joó, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 340, **2011**, 1-8.
- [11] C. de Bellefon, S. Caravieilhès, É. G. Kuntz, *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences Series IIC Chemistry*, 3, **2000**, 607-614.
- [12] C. Bianchini, A. Meli, W. Oberhauser, *New Journal of Chemistry*, 25, **2001**, 11-12.
- [13] S. Roy, H. Plenio, *Advanced Synthesis and Catalysis*, 352, **2010**, 1014-1022.
- [14] A. Bittermann, D. Baskakov, W.A. Herrmann, *Organometallics*, 28, **2009**, 5107-5111.
- [15] M. Fekete, Átmenetifémek N-heterociklusos karbén komplexeinek katalitikus tulajdonságai, *Doktori (PhD) értekezés*, **2008**, Debreceni Egyetem.

## Köszönetnyilvánítás

Köszönetet szeretnék mondani témavezetőmnek Dr. Czégéni Csilla Enikőnek, hogy lehetővé tette számomra ezen dolgozat elkészítését. Köszönöm az önzetlen segítségét, tanácsait, támogatását és biztatását. Köszönöm továbbá, hogy bármikor fordulhattam hozzá a felmerülő kérdéseimmel, problémáimmal és hogy munkámat mindvégig figyelemmel kísérte.

Köszönöm Dr. Joó Ferenc egyetemi tanárnak, hogy bekapcsolódhattam a tanszéken folyó kutatásba.

Köszönetet szeretnék mondani Gombos Rékának az ATR infravörös spektroszkópiai vizsgálatokkal kapcsolatos segítségért, tanácsaiért.

Köszönöm a tanszék valamennyi dolgozójának a segítséget és a támogatást.

Köszönöm családomnak, Apukámnak, Anyukámnak, Vilinek és barátaimnak a támogatásukat és szeretetüket.

A kutatás az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával (TÁMOP-4.2.1/B-09/1/KONV-2010-0007), (TÁMOP-4.2.2/B-10/-1-2010-0024) valamint az OTKA (K 101372) támogatásával valósult meg.