

Nitrilek hidratálása Rh(I)-N-heterociklusos karbén komplexekkel

Tudományos Diákköri Konferencia Dolgozat

Derzsi Nóra Judit

II. Vegyész MSc



Témavezető:

Dr. Czégéni Csilla Enikő

tudományos segédmunkatárs

Dr. Joó Ferenc

egyetemi tanár

DEBRECENI EGYETEM
Természettudományi és Technológiai Kar
Fizikai Kémiai Tanszék
2014

Tartalomjegyzék

A DOLGOZATBAN HASZNÁLT RÖVIDÍTÉSEK:	1
I. BEVEZETÉS ÉS CÉLKITŰZÉS	2
II. IRODALMI ELŐZMÉNYEK	3
2.1. Az NHC-karbén komplexek előállítása	3
2.2. Nitrilek hidratálása	6
III. KÍSÉRLETI RÉSZ	14
3.1 Felhasznált anyagok	14
3.2 Előállított vegyületek	14
3.2.1 A $[\{\text{RhCl}(1,5\text{-COD})\}_2]$ előállítása	14
3.2.2. A $[\{\text{Rh}(\text{OH})(1,5\text{-COD})\}_2]$ előállítása	15
3.2.3. A $[\text{RhCl}(\text{COD})(\text{IMes})]$ (1a) komplex előállítása	15
3.2.4. A $[\text{RhCl}(\text{COD})(\text{IPr})]$ (2a) előállítása	16
3.2.5. A $[\text{Rh}(\text{OH})(\text{COD})(\text{IMes})]$ (1b) előállítása	16
3.2.6 .A $[\text{Rh}(\text{OH})(\text{COD})(\text{IPr})]$ (2b) előállítása	17
3.3 Kísérleti módszerek és technikák	18
IV. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK	20
V. ÖSSZEFOGLALÁS	28
VII. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	29
VIII. IRODALOMJEGYZÉK	30

A dolgozatban használt rövidítések:

COD:	η^4 -ciklo-1,5-oktadién
Cy:	ciklohexil
dmsO:	dimetil- szulfoxid
IMes:	1,3-bisz(2,4,6-trimetilfenil)imidazol-2-ilidén
IMesHCl:	1,3-bisz(2,4,6-trimetil-fenil)-imidazóliumklorid
IPr	izopropil-fenil
LC-MS:	folyadékromatográfia-tömegspektroszkópia
MW:	mikrohullámú sugárzás
NHC:	N-heterociklusos karbén
NMR:	Nukleáris Mágneses Rezonancia
<i>p</i> -cimol:	<i>p</i> -izopropil-toluol
PIN:	1-izopropil-3(5,7-dimetil-1,8-naftidrid-2yl)imidazol-2-ilidén
PTA:	1,3,5-triaaza-7-foszfatriciko[3.3.1.1]dekán
R _f :	retenció faktor
TOF:	óránkénti katalitikus ciklusszám [mol/(mol×h)]
VRK:	vékonyréteg kromatográfia

I. Bevezetés és célkitűzés

A katalizátor a kémiában olyan anyag, amely úgy gyorsítja fel a kémiai reakciót, hogy maga annak során nem használódik el. Hatásukat úgy fejtik ki, hogy jelenlétükben a reakciók más úton, alacsonyabb aktiválási energiájú részfolyamatokon keresztül játszódnak le. A homogén katalitikus reakciók előtérbe kerülése maga után vonta olyan új katalizátorok fejlesztését, amelyek segítségével egy ipari folyamat gyorsabbá vagy hatékonyabbá tehető. Rengeteg ipari folyamatban használnak katalizátorokat a termelés gyorsabbá és gazdaságosabbá tétele érdekében.

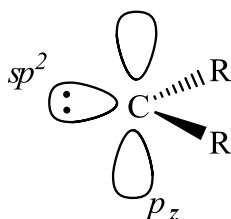
A katalizátoroknak két nagy csoportját különböztetjük meg: lehetnek homogén és heterogén katalizátorok. *Homogén katalízisről* abban az esetben beszélünk, amikor a katalizátor, a reaktánsokkal egy fázisban helyezkedik el. Ezek a katalizátorok szelektívek, drágák és a terméktől nehezen lehet elválasztani. *Heterogén katalízisről* beszélünk abban az esetben, amikor a katalizátor nem elegyedik a reaktánsokkal, azoktól fázishatár választja el. Ezek a katalizátorok olcsóbbak, mint a homogén katalizátorok, könnyebb a terméktől elválasztani, de gyakran nem szelektívek.

A DE Fizikai Kémiai Tanszéken már több éve foglalkoznak NHC komplexek szerves kémiai reakciókban történő alkalmazhatóságának vizsgálatával. Tudományos diákköri munkám során célul tűztem ki négy Rh(I)-kARBÉN komplex ([RhCl(COD)(IMes)], [Rh(OH)(COD)(IMes)], [RhCl(COD)(IPr)], [Rh(OH)(COD)(IPr)]) előállítását és szerkezetének jellemzését spektroszkópiai módszerekkel. Továbbá célom volt az előállított komplexek katalitikus aktivitásának vizsgálata és összehasonlítása a benzonitril, mint modell vegyület hidratálási reakciója során, valamint a reakció körülményeinek optimalizálása.

II. Irodalmi előzmények

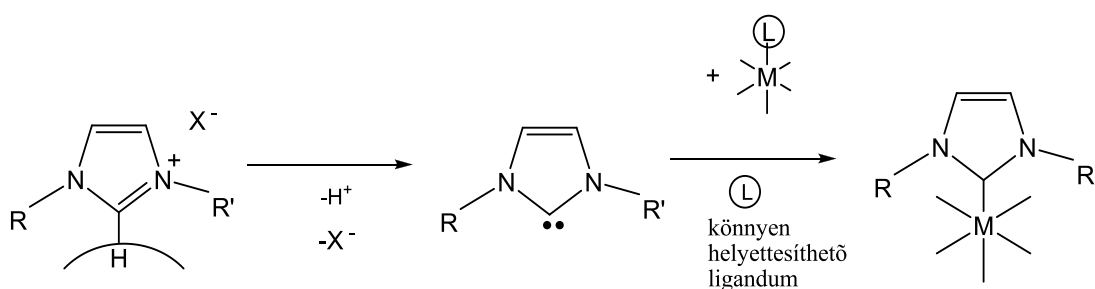
2.1. Az NHC-karbén komplexek előállítása

Karbéneknek nevezzük azokat a szerves vegyületeket, melyek egyik szénatomjának vegyértékhéján összesen hat elektron található, és töltésük nincs. Ezekben a vegyületekben a karbén szénatom menti kötés két fajta lehet: egyenes vagy hajlított a hibridizációtól függően. Az N-heterociklusos karbének szerkezete a szinglet karbén modell alapján értelmezhető.



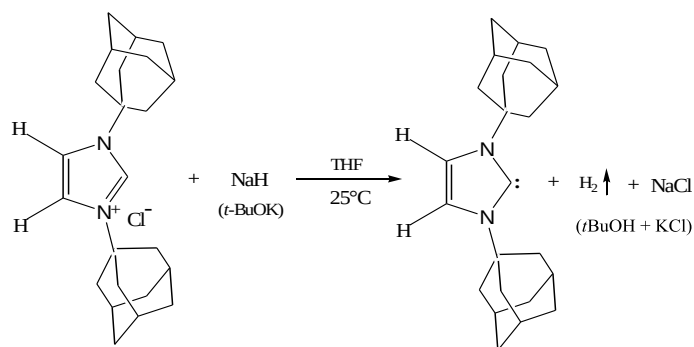
1. ábra: A szinglet karbén elektronszerkezete.

Az NHC vegyületeket imidazólium sóból kiindulva úgy lehet a legkönnyebben előállítani, hogy az imidazólium só két nitrogénje között elhelyezkedő CH-csoportot deprotonáljuk. Így az eredetileg kvaterner nitrogént tartalmazó sóból egy hidrogén kilépése után semleges töltésű karbén részecske fog keletkezni. A szénatomon lévő nem kötő elektronpár oldatfázisban már könnyen tud koordinálódni a fémionhoz. A karbén komplexek előállítása során a karbén ligandumot *in situ* módon képezik, és olyan fémkomplexszel hozzák össze mely könnyen cserélhető csoportot tartalmaz (2. ábra). A különböző komplexek előállítási módja a hozzáadott bázis minőségében tér el egymástól.



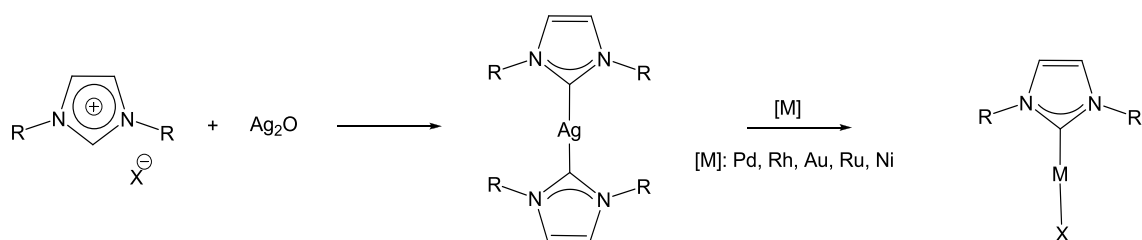
2. ábra: NHC-karbén komplex előállítása

Általában igaz, hogy a nagy térkitöltésű szubsztituensek hozzájárulnak az NHC-karbén stabilitásnak növeléséhez, de jelenlétük nem feltétlenül szükséges [1].



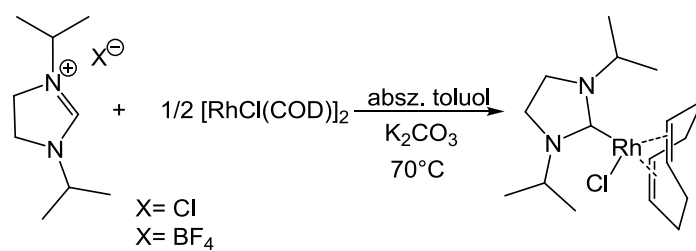
3. ábra: Arduengo és munkatársai által előállított első kristályos karbén vegyület [1]

A karbén komplex előállítható a szabad karbén előállítása nélkül is, így pl. ezüst (I) NHC komplexekkel történő metatézis révén. A metatézishez szükséges karbén komplexet ezüst-oxid és a megfelelő imidazólium só reakciójával nyerjük. Az ezüst-karbén komplexek fokozottan reaktívak a szén-ezüst kötés kis stabilitása miatt. E tulajdonság teszi lehetővé, hogy a különböző átmenetifémekkel reagáltatva más M–NHC (M = átmenetifém pl.: Ru, Au, Pd) komplexeket tudjunk előállítani (4. ábra) [2]. Ennél a módszernél nem szükséges inert atmoszféra alkalmazása, levegőn is elvégezhető a kísérlet, valamint további bázis hozzáadása sem szükséges, és a deprotonálódás mindig a C(2)-karbén szénen megy végbe.



4. ábra: Ag-NHC/M-NHC metatézis reakció sémája

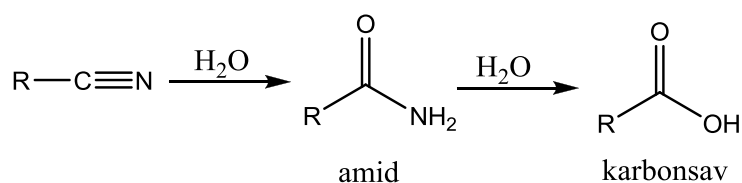
Herrmann és munkatársai új módszert dolgoztak ki N-heterociklusos átmenetifém karbén komplexek előállítására [3]. A szabad karbén előállítása, illetve Ag₂O-dal történő transzmetalálás nélkül egy nagyon hatékony és enyhe reagens (K₂CO₃) jelenlétében kiváló kitermeléssel jutottak karbén komplexekhez.



5. ábra: A kloro(η^4 -1,5-COD)(1,3-diizopropil-4,5-dihidro-1H-imidazolin-2-ilidén)ródium(I)-komplex előállítás sémája

2.2. Nitrilek hidratálása

A nitrilek amidokká történő hidratálása fontos reakció a szerves kémikusok számára, illetve ipari szempontból is nagyon jelentős. Az amidok és származékaik igen elterjedt vegyületek. Az iparban talán az akrilamidot állítják elő a legnagyobb mennyiségben, amelyet főleg poliakrilamid polimerek és festékek gyártásában alkalmaznak.

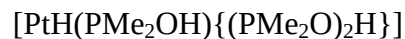
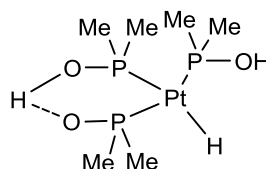
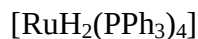
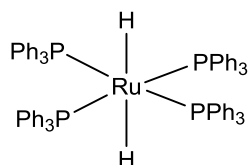


6. ábra: Nitrilek hidratálása

A nitrilek hidratálása során az első lépésben alakul ki az amid, majd ezt követően ez tovább alakulhat karbonsavvá. A nitrilek hidratálását hagyományosan erős bázisok vagy savak jelentétében végzik, azonban ennek a klasszikus módszernek több hátránya is van pl. nem alkalmazható érzékeny szubsztrátumok esetén, a reakció nehezen állítható meg az amid képződésnél, tovább hidrolizál karbonsavig. További hátránya, hogy a módszer utolsó lépése, a semlegesítés jelentős mennyiségű só képződésével jár. Átmenetifém katalizátorok használatával ezek a problémák elkerülhetők. A közelmúltban számos átmenetifém komplex katalizált módszert publikáltak, a legtöbb esetben erőteljes körülményeket alkalmaztak, pl. magas hőmérséklet (80-180 °C, ill. MW), vagy csak hosszú reakció idő alatt (7-24 óra) vezettek eredményre.

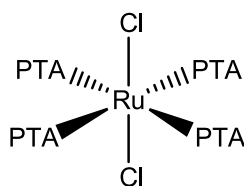
Az amidoknak a jelentősége közismert. A nukleinsavakon és a fehérjéken kívül sok természetes szénvegyületben megtalálható (koffein, penicillin, B12-vitamin). A mezőgazdaság nitrogén tartalmú műtrágyaként használja. Az iparban műanyaggyártásra is használják (nylon tipikus poliamid típus, polikondenzációs műanyag). Nem mérgezőek, ezért gyógyszer hatóanyaga mellé töltőanyagként is alkalmazzák, vagyis a gyógyszergyártás során is felhasználják. De az amidokat felhasználják még a lakkiparban, és a robbanóanyagok gyártásánál is.

Az elmúlt évtizedekben a nitrilek hidratálására használt számos átmenetifém-komplex közül csak néhányat említenék meg. A legismertebbek *Murahashi* [4] ruténium illetve *Parkins* [5] platina komplexe, szerkezeti képletük a következő ábrán látható.



7. ábra: Murahashi [4] ruténium illetve Parkins [5] platina komplexe

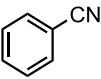
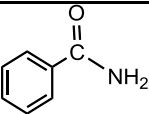
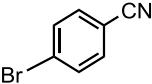
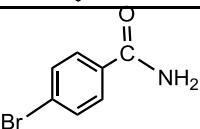
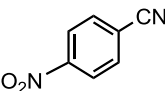
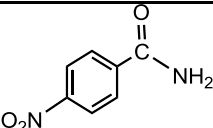
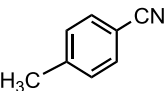
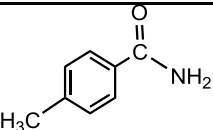
Számos vízoldható katalizátort is előállítottak már, amelyek alkalmasak nitrilek hidratálására, pl: a Frost és munkatársai által alkalmazott $[\text{RuCl}_2(\text{PTA})_4]$ komplex [6].



8. ábra: $[\text{RuCl}_2(\text{PTA})_4]$ komplex [6]

Aromás nitrilek hidratálása során, levegőn, 100 °C-on 5 mol% $[\text{RuCl}_2(\text{PTA})_4]$ katalizátorral történő hidratáláskor kiváló konverziókat (75-92 %) értek el. Amikor az aromás gyűrűhöz *para* helyzetben elektronszívó csoport kapcsolódott nagyobb konverziót sikerült elérni, mint mikor elektronszívó csoport kapcsolódott a gyűrűhöz. Néhány szubsztátum esetén kapott eredményt a következő táblázatban foglaltam össze [6].

1. táblázat: Aromás nitrilek hidratálási reakciója [6]

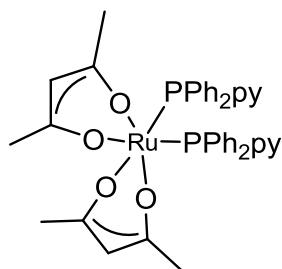
<i>Szubsztrátum</i>	<i>Termék</i>	<i>Kitermelés (%)</i>
		91
		73
		86
		77

Reakciókörülmények: 1 mmol szubsztrátum, 5 mol% [RuCl₂(PTA)₄], 3 mL H₂O,
100 °C, 7 h, levegőn

A reakció érdekessége, hogy a termék szilárd, tű kristályok formájában vált ki (9. ábra) és egyszerűen szűréssel vagy dekantálással kinyerhető volt.

**9. ábra:** A benzamid tű kristályos formája

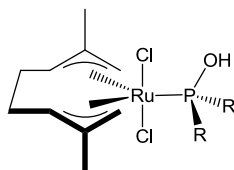
Oshiki és munkatársai benzonitril hidratálására a jó katalitikus aktivitású Ru(II)acetylacetonato-difenil-2-piridil-foszfín (*cisz*-[Ru(acac)₂(PPh₂py)₂]) komplexet használták, amellyel 180 °C-on 1,2-dimetoxietánban az eddig, nitrilek hidratálásában közölt legnagyobb TOF értéket 20900 h⁻¹ érték el [7]. Azonban ha a hőmérsékletet 150 °C-ra csökkentették a TOF 222 h⁻¹-nek adódott, és 80 °C-on már nem ment végbe a hidratálási reakció. A *cisz*-[Ru(acac)₂(PPh₂py)₂] komplex szerkezetét a következő ábra mutatja.



10. ábra: A Ru(II)-acetyl-acetonato-difenil-2-piridil foszfin komplex [7]

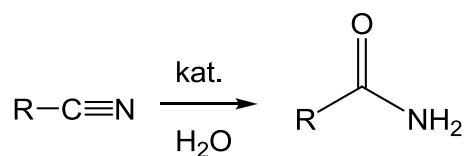
Cadierno és munkatársai foszfin tartalmú arén-Ru(I)-komplexek nitrilek szelektív hidratálásában mutatott katalitikus aktivitását vizsgálták. Az általuk használt komplexek a következő általános képlettel írhatók fel: $[\text{RuCl}_2\{\text{K}^1(\text{P})\text{-3-Ph}_2\text{PC}_6\text{-H}_4\text{CH}_2\text{NHR}\}(\eta^6\text{-arén})]$, ahol $\text{R} = {}^i\text{Pr}$, ${}^t\text{Bu}$, az arén = C_6H_6 , p -cimol, $1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$, C_6Me_6 . 5 mol% katalizátor jelenlétében, nitrogén atmoszférát alkalmazva, 100 °C-on, 24 óra alatt 43-99 % közötti konverzió értékeket sikerült elérni [8].

Nemrég megjelent cikkükben *Cadierno* és munkatársai a $[\text{RuCl}_2(\eta^3:\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_{16})\{(\text{PR}_2(\text{OH}))\}]$ előállított komplexet használták, ahol az $\text{R} = \text{Ph}$ vagy Me .



11. ábra: A $[\text{RuCl}_2(\eta^3:\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_{16})\{(\text{PR}_2(\text{OH}))\}]$ komplex [9]

A nitrilek amiddá történő katalitikus hidratálása során, a $[\text{RuCl}_2(\eta^3:\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_{16})\{(\text{PMe}_2(\text{OH}))\}]$ komplexet használták, néhány szubsztrátum esetén kapott értékeket mutatja be a következő táblázat [9].



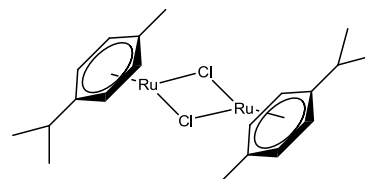
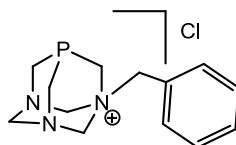
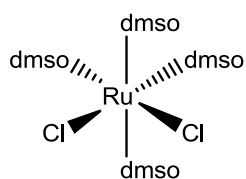
12. ábra: Nitril hidratálása $[\text{RuCl}_2(\eta^3:\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_{16})\{(\text{PMe}_2(\text{OH}))\}]$ komplexszel

2. táblázat: Aromás nitrilek hidratálási reakciója [9]

<i>Szubsztrátum</i>	<i>t (h)</i>	<i>Konverzió (%)</i>	<i>TOF (h⁻¹)</i>
R= Ph	3	99	33
R= C ₆ F ₅	0,5	98	196
R= 2- C ₆ H ₄ Cl	7	98	14
R= 3-C ₆ H ₄ Cl	2	99	50
R= 4-C ₆ H ₄ Br	2	97	49
R= 3-C ₆ H ₄ NO ₂	0,5	99	198

Reakciókörülmények: 1 mmol szubsztrátum, 1 mol% [RuCl₂(η³:η³C₁₀H₁₆){(PMe₂(OH))}]

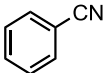
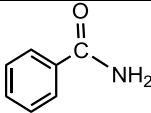
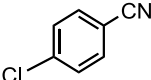
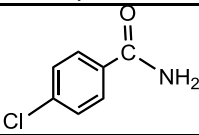
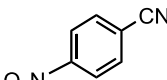
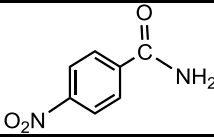
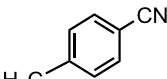
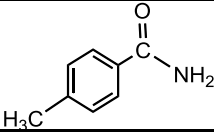
Kutatócsoportunkban előállították a [RuCl₂(dmsó)₄] és a [{η⁶-C₁₀H₁₄)RuCl₂}₂] komplexeket, melyeket sikeresen alkalmaztak nitrilek hidratálása során [10].



13. ábra: A [RuCl₂(dmsó)₄], (pta-Bn)Cl és a [{η⁶-C₁₀H₁₄)RuCl₂}₂] szerkezete

Para helyzetben szubsztituált szubsztrátumokat vizsgáltak, melyek közül hármat szeretnék kiemelni, amelyek hidratálási reakcióban mutatott reaktivitását további munkám során én is szeretném tanulmányozni. A komplexekhez (pta-Bn)Cl adtak, a következő táblázat adataiból látható, hogy mindkét katalizátorral nagyon hasonló jó eredményeket kaptak. Valószínűleg mindkettőből ugyanaz a pta-Bn tartalmú tényleges katalizátor alakult ki.

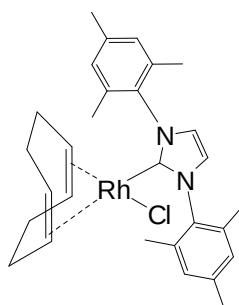
3. táblázat: Aromás nitrilek hidratálása

Szubsztrátum	Termék	Kitermelés (%)	
		[RuCl ₂ (dmsO) ₄]	[{η ⁶ -C ₁₀ H ₁₄)RuCl ₂ } ₂]
		99	99
		98	96
		98	98
		99	98

Reakciókörülmények: 1 mmol szubsztrátum; 5 mol% [Ru]; 3 mmol (pta-Bn)Cl;
3 mL H₂O; reflux, 1h

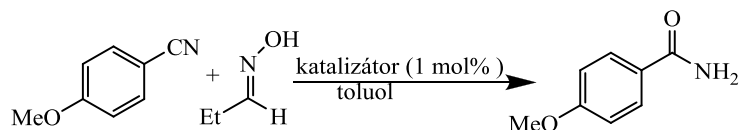
Saito és munkatársai Rh(I)-komplexek kiváló katalitikus aktivitásáról számolt be melyeket *in situ* állították elő a [{Rh(COD)(OMe)}₂] és PCy₃ (Cy = ciklohexil) reakciójában. A hidratálási reakciót 25 °C-on iPrOH/H₂O elegyben végezték NaOH jelenlétében, benzonitril esetén 24 óra alatt sikerült a teljes átalakulást elérni [11].

A nitrilek vízmentes körülmények között történő átalakítása amiddá megvalósítható az irodalomból már ismert [RhCl(COD)(IMes)]-komplex segítségével [12]. A ródium(I)-NHC komplex szerkezeti képlete a következő ábrán látható.



14. ábra: [RhCl(COD)(IMes)]-komplex [12]

Lee és munkatársai a nitrilek amidokká történő átalakítását aldoximok jelenlétében végezték 80-100 °C-on a következő reakcióséma szerint vízmentes körülmények között [12].



15. ábra: 4-metoxibenzonitril átalakítása a megfelelő amiddá propion-aldoximmal [12]

Bera és munkatársai szintén vizsgálták az aromás, *para* szubsztituált szubsztrátumok hidratálását. A katalitikus hidratáláshoz a [Rh(COD)(κC₂-PIN)Br] (PIN= 1-izopropil-3-(5,7-dimetil-1,8-naftirid-2-yl)imidazol-2-ilidén, COD=1,5-ciklooktadién) komplexet használták [13].

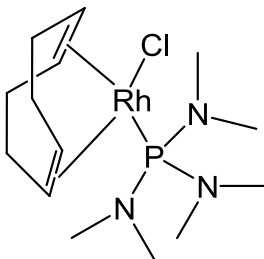
4. táblázat: Aromás nitrilek hidratálása [Rh(COD)(κC₂- PIN)Br] komplexszel [13]

<i>Szubsztrátum</i>	<i>Termék</i>	<i>Kitermelés (%)</i>
		95 ^a
		88
		85
		60 ^b

Reakciókörülmények: 1 mmol szubsztrátum; 0,5 mol% [Rh(COD)(κC₂-PIN)Br]; 1 mL H₂O;
3 mL *i*PrOH; 10 mg *t*BuOK, 6 h

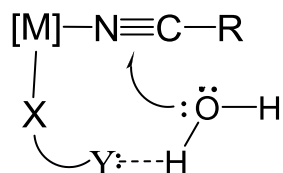
^a: 2 h; ^b: 1 mmol szubsztrátum; 2 mol% [Rh(COD)(κC₂-PIN)Br];
1,5 mL H₂O; 3 mL *i*PrOH; 10 mg *t*BuOK

Cadierno és munkatársai, a nitril hidratálására használták a [RhCl(COD){P(NMe₂)₃}] komplexet is. 100 °C-on, 25 óra alatt, bár kis szubsztrátum/ katalizátor (100/ 5) arány mellett, 79-99% közötti eredményeket sikerült elérniük [14]. A [RhCl(COD){P(NMe₂)₃}] komplex szerkezete a 16. ábrán látható.



16. ábra: A $[\text{RhCl}(\text{COD})\{\text{P}(\text{NMe}_2)_3\}]$ komplex [14]

A nitrilek hidratálási reakciójának mechanizmusát tekintve számos különböző feltételezett útvonalat javasoltak az átmenetifém komplex katalizált átalakításra. Azonban az eddig megjelent közleményekben teljes egyetértés van a tekintetben, hogy a nitril fémhez történő koordinációja előfeltétele a hidratálási reakciónak.



17. ábra: A ligandum kooperatív hatásának egyszerűsített bemutatása

A fémhez koordinálódott $\text{C}\equiv\text{N}$ egység elektrofillé válik, ezáltal könnyen támadható nukleofilekkel, mint pl. a víz. A javaslatok szerint a víz nukleofil addíciója elősegíthető funkcionális ligandumokkal, amelyek képesek aktiválni a víz molekulát másodrendű hidrogén-hídkötésen keresztül [15].

III. Kísérleti rész

3.1 Felhasznált anyagok

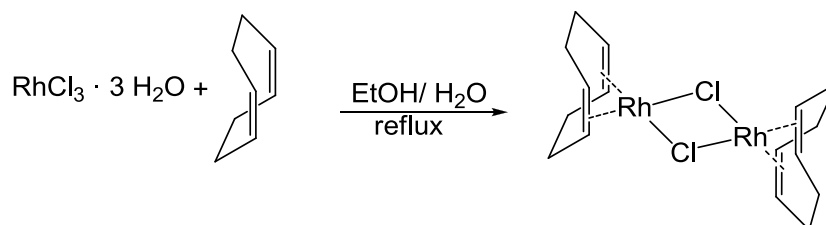
A különböző Rh(I)-NHC komplexeket irodalmi recept módosításával állítottam elő [6]. A komplexhez szükséges $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -t a Pressure Chemical Co.-tól vásároltuk. A ligandumként használt anyagokat (ciklo-1,5-oktadién (1,5-COD), IMes·HCl, IPr·HCl) a Sigma-Aldrich Kft. szállította. Az inert gázokat (nitrogén, argon) és az analitikai tisztaságú oldószereket (iPrOH, CHCl_3 , $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, MeOH) a VWR Kft. biztosította számunkra. A ^{13}C -NMR mérésekhez 99,9 %-os CD_2Cl_2 , MeOD és D_2O oldószereket használtam, melyeket a Sigma-Aldrich Kft. szállította.

A $[\{\text{RhCl}(\text{1,5-COD})\}_2]$, és a $[\{\text{Rh}(\text{OH})(\text{1,5-COD})\}_2]$ komplexeket irodalmi recept alapján állítottam elő [16].

3.2 Előállított vegyületek

3.2.1 A $[\{\text{RhCl}(\text{1,5-COD})\}_2]$ előállítása

Az $[\{\text{RhCl}(\text{1,5-COD})\}_2]$ dimert, a következő reakcióséma alapján, irodalmi recept szerint állítottam elő:



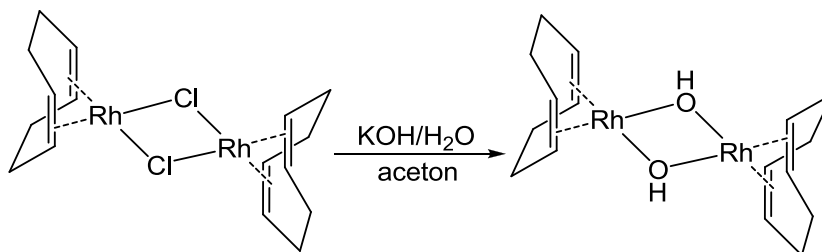
18. ábra: A $[\{\text{RhCl}(\text{1,5-COD})\}_2]$ dimer előállítási sémája

Egy Schlenk-edényben 3,4 mL vizet és 16,6 mL absz. EtOH elegyét oxigénmentesítettem. Egy másik Schlenk-edénybe bemértem 7,2 mmol (1,895 g) $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -t és argon ellenáram mellett ráöntöttem a víz/EtOH elegyet. Majd hozzáadtam 22,8 mmol (2,8 mL) η^4 -ciklo-1,5-oktadiént (1,5-COD), ekkor egy vörös színű elegyet kaptam. Az elegyet reflux hőmérsékleten kevertettem 10 órán keresztül. Ezt követően lehűtöttem a reakcióelegyet, a keletkezett sárga csapadékot Schlenk-szűrőn szűrtem, mostam hexán:MeOH=1:5 arányú eleggyel, és P_2O_5 felett szárítottam. A kitermelés 76% (1,339 g).

A termék tisztaságát ^{13}C NMR vizsgálattal igazoltam: $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ NMR (90 MHz, CD_2Cl_2): 78,6 ppm, (d; $^1J_{\text{Rh-C}} = 13,9$ Hz); 30,9 ppm.

3.2.2. A $[\{\text{Rh}(\text{OH})(1,5\text{-COD})\}_2]$ előállítása

A dimert irodalmi recept szerint állítottam elő [16]:

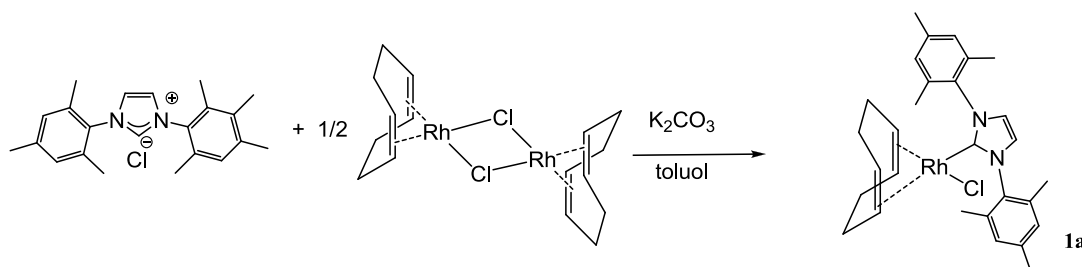


19. ábra: $[\{\text{Rh}(\text{OH})(1,5\text{-COD})\}_2]$ dimer előállítási sémája

Egy Schlenk-edényben 7,2 mL oxigénmentesített vízben, feloldottam 2,5 mmol (0,140 g) KOH-ot. Egy másik Schlenk-edényben 64 mL frissen desztillált acetont oxigénmentesítettem és feloldottam 0,8 mmol (0,500 g) a $[\{\text{RhCl}(1,5\text{-COD})\}_2]$ -t, majd hozzáadtam, a KOH-os oldatot. Az oldat színe narancssárgáról citromsárgára változott, és pelyhes kiválást tapasztaltam. 3 órán keresztül szobahőmérsékleten kevertettem, majd a reakció idő letelte után 1/3-ára bepároltam, adtam hozzá 5 mL desztillált vizet, a sárga terméket Schlenk-szűrőn leszűrtem és vákuumban szárítottam. Kitermelés: 75% (0,375g).

3.2.3. A $[\text{RhCl}(\text{COD})(\text{IMes})]$ (**1a**) komplex előállítása

A $[\text{RhCl}(\text{COD})(\text{IMes})]$ komplexet irodalmi recept módosításával állítottam elő [3]:



20. ábra: A $[\text{RhCl}(\text{COD})(\text{IMes})]$ (**1a**) komplex előállítási sémája

Egy Schlenk-edényben 30 mL oxigénmentesített toluolban feloldottam 0,9 mmol (0,300 g) IMes·HCl-ot. Egy részletben hozzáadtam 0,4 mmol (0,220 g) $[\{\text{RhCl}(\text{COD})\}_2]$ és 8,9 mmol (1,228 g) K_2CO_3 keverékét. Termosztátban 70 °C-on kevertettem 5 órán keresztül. A reakció lejátszódását VRK segítségével követtem. A reakcióidő letelte után a reakcióelegyet leszűrtem, majd teljesen szárazra pároltam. A terméket oszlopkromatográfiásan tisztítottam, álló fázisként szilikagél, eluensként pedig diklórmentánt használtam. Az azonos R_f értékű

frakciókat összeöntöttem és szárazra pároltam. A kapott sárga színű szilárd terméket vákuumban szárítottam. Kitermelés 64% (0,350g).

A termék tisztasága ellenőrzésének érdekében CD_2Cl_2 -ban feleivettem a ^{13}C NMR spektrumát, 183,2 ppm-nél azonosítottam a karbén szén rezonanciajelét, $^1J_{\text{Rh-C}} = 52,3$ Hz csatolási állandóval.

^{13}C NMR (CD_2Cl_2), δ/ppm : 183,2 (d, $^1J_{\text{Rh-C}} = 52,3$ Hz); 138,6; 137,3; 136,5; 134,5; 129,3; 128,3; 123,7; 95,7; (d, $^1J_{\text{Rh-C}} = 7,2$ Hz); 68,4; (d, $^1J_{\text{Rh-C}} = 14,3$ Hz); 32,6; 28,3; 20,8; 19,5; 17,9.

3.2.4. A $[\text{RhCl}(\text{COD})(\text{IPr})]$ (**2a**) előállítása

A $[\text{RhCl}(\text{COD})(\text{IMes})]$ (**1a**) komplexhez hasonlóan állítottam elő a $[\text{RhCl}(\text{COD})(\text{IPr})]$ (**2a**) komplexet. Egy Schlenk edénybe kimértem 0,9 mmol (0,380g) $\text{IPr}\cdot\text{HCl}$ -t, és feloldottam 30 mL oxigénmentesített toluolban, majd egy részletben adtam hozzá a 0,4 mmol (0,220 g) $[\{\text{RhCl}(\text{COD})\}_2]$ -t és 8,9 mmol (1228,g) K_2CO_3 -t. A termék feldolgozása ugyanúgy történt, mint a $[\text{RhCl}(\text{COD})(\text{IMes})]$ komplex esetén. A kitermelés: 59% (0,351g).

A ^{13}C NMR spektrumban a 214,9 ppm-nél azonosítottam a karbén szén rezonancia jelét, $^1J_{\text{Rh-C}} = 48,1$ Hz csatolási állandóval.

$^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ NMR (90 MHz, CD_2Cl_2), δ/ppm : 214,9 (d, $^1J_{\text{Rh-C}} = 48,1$ Hz); 147,9; 136,9; 128,8; 124,7; (d, $^1J_{\text{Rh-C}} = 7,5$ Hz); 67,7; (d, $^1J_{\text{Rh-C}} = 14,6$ Hz); 53,8; 32,4; 30,0; 28,9; 26,1.

3.2.5. A $[\text{Rh}(\text{OH})(\text{COD})(\text{IMes})]$ (**1b**) előállítása

18 mL oxigénmentesített toluolban feloldottam 0,4 mmol (0,129 g) $\text{IMes}\cdot\text{HCl}$ -t. Egy részletben hozzáadtam 0,2 mmol (0,087 g) $[\{\text{Rh}(\text{OH})(\text{COD})\}_2]$ és 3,8 mmol (0,524 g) K_2CO_3 keverékét. Az így kapott citromsárga oldatot termosztátban 70 °C-on 18 órán keresztül kevertettem. A szilárd anyag kinyerése hasonlóan történt, mint az előző két komplex előállításánál. Kitermelés 60% (0,0608 g).

A terméknek szintén felvettem a ^{13}C NMR spektrumát, ahol a karbén szén 183,1 ppm-nél lehetett azonosítani, $^1J_{\text{Rh-C}} = 52,3$ Hz csatolási állandóval.

$^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ NMR (90 MHz, CD_2Cl_2), δ/ppm : 183,1 (d, $^1J_{\text{Rh-C}} = 52,3$ Hz); 138,6; 137,4; 136,5; 134,5; 129,3; 128,3; 123,7; 95,7; (d, $^1J_{\text{Rh-C}} = 7,5$ Hz); 68,2; (d, $^1J_{\text{Rh-C}} = 14,3$ Hz); 32,6; 28,3; 20,8; 19,5; 17,9.

3.2.6 .A [Rh(OH)(COD)(IPr)] (**2b**) előállítása

Schlenk-edényben 30 mL oxigénmentesített toluolban, feloldottam 0,9 mmol (0,380g) IPr·HCl. Egy részletben adtam hozzá a 0,4 mmol (0,200 g) [$\text{Rh}(\text{OH})(\text{COD})\}_2$] és a 8,9 mmol (1,228 g) K_2CO_3 keverékét. A további lépések ugyanazok, mint az előzőekben leírtak. A kitermelés: 73% (0,351 g).

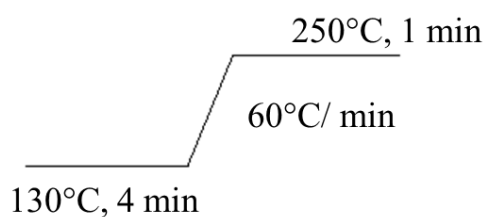
A kapott szilárd, sárga anyagról ^{13}C NMR spektrumot készítettem, a karbén szénét 214,8 ppm-nél azonosítottam, $^1J_{\text{Rh-C}} = 48,0$ Hz csatolási állandóval.

^{13}C { ^1H } NMR (90 MHz, CD_2Cl_2), δ/ppm : 212,4 (d, $^1J_{\text{Rh-C}} = 48,0$ Hz); 147,8; 1136,9; 126,7; 96,3; (d, $^1J_{\text{Rh-C}} = 6,1$ Hz); 67,8; (d, $^1J_{\text{Rh-C}} = 14,3$ Hz); 32,5; 29,1; 26,6.

3.3 Kísérleti módszerek és technikák

Az előállított komplexek szerkezetét és tisztaságát ^{13}C NMR mérésekkel határoztam meg. A méréseket szobahőmérsékleten, Bruker Avance 360 MHz spektrométeren végeztem. A spektrumok kiértékeléséhez WIN-NMR programot használtam.

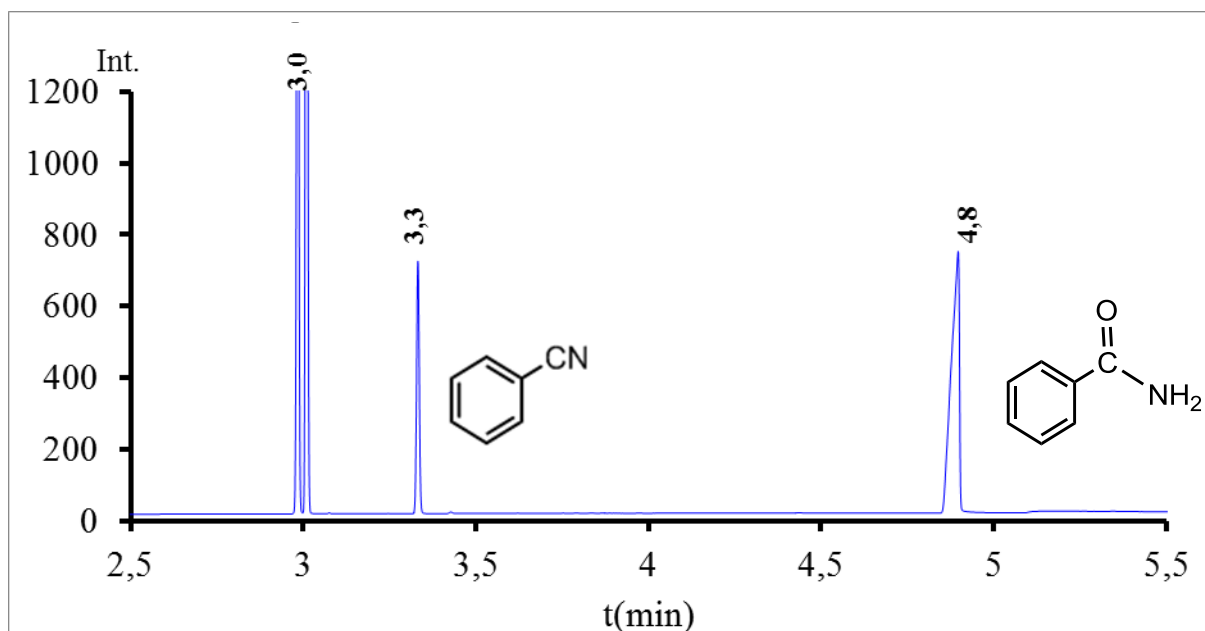
A gázkromatográfiás méréseket lángionizációs detektorral ellátott Agilent Technologies 7890 A típusú gázkromatográf segítségével hajtottam végre, amely Agilent HP-5 (30 M 0.32 mm) kapilláris kolonnával volt felszerelve. A reakcióelegyet minden esetben 2 mL kloroformmal extraháltam, majd magnézium-szulfáton szárítottam ezt követően került injektálásra. A reakcióelegyek analíziséhez gázkromatográfiás módszert dolgoztam ki. Az elválasztás megvalósításához a következő beállításokat használtam: $T_{inj} = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{det} = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $V_{inj} = 1\text{ }\mu\text{L}$, Split arány = 350:1. A kolonna hőmérséklete programozott fűtéssel változott, 4 perc után $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ kezdeti hőmérsékletre változott, $60\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{perc}$ sebességgel $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra, amit még további egy percig tartott.



21. ábra: Hőmérséklet program

A 22. ábrán egy elválasztás kromatogramját mutatom be. A kiindulási anyag (3,3 perc) és a termék (4,9 perc) jól elválasztható a kidogozott gázkromatográfiás módszerrel. A kapott konverzió értékeket a csúcsok terület százaléka alapján határoztam meg:

$$\text{konverzió} = \frac{\text{termék csúcs alatti területe}}{\text{a kiindulási anyag és a termék csúcs alatti területe}} \times 100\%$$



22. *ábra*: Benzonitril és benzamid elválasztása gázkromatográfiásan

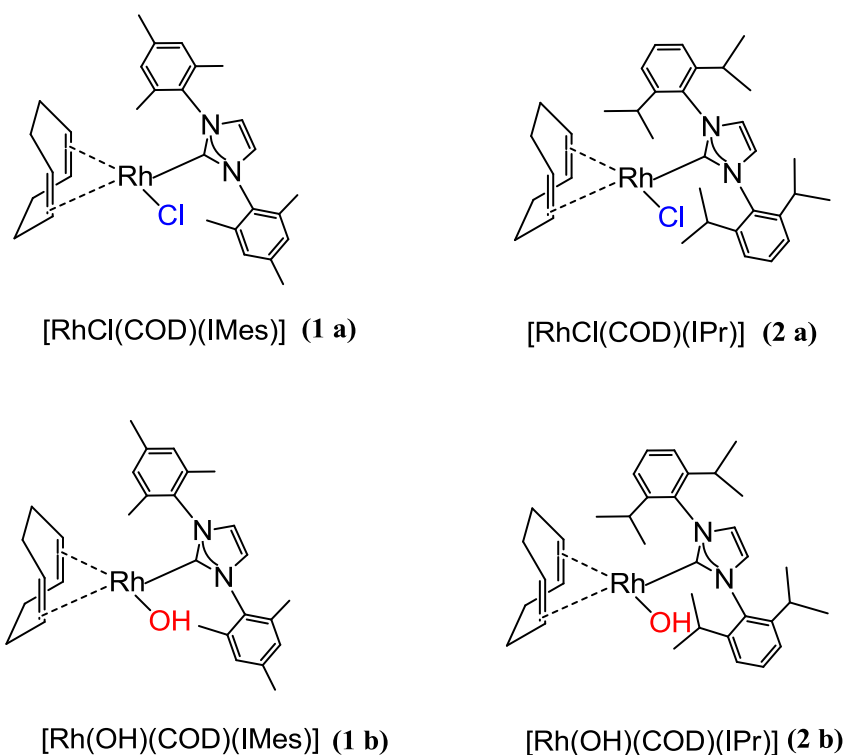
A vizsgálni kívánt szubsztrátumok esetén is meghatároztam a kiindulási anyagok és a termékek retenciós idejét, a kapott adatokat táblázatosan összegeztem.

5. táblázat: Retenciós idők meghatározása

Kiindulási anyag		Termék	
benzonitril	3,3 min	benzamid	4,9 min
4-klór-benzonitril	3,8 min	4-klór-benzamid	5,6 min
4-klór-fenilacetonitril	4,8 min	4-klór-fenilacetoamid	5,9 min
<i>p</i>-toluol-nitril	3,7 min	<i>p</i>-toluol-amid	5,3 min

IV. Eredmények és értékelésük

A dolgozat elkészítése során négy Rh(I)-NHC-karbén komplexet állítottam elő, szerkezetüket és a termék tisztaságát ^{13}C NMR segítségével vizsgáltam. A komplexeket benzonitril amiddá történő átalakítására használtam. Az előállított négy Rh(I)-NHC komplexek szerkezeti képleteit a következő ábra mutatja be.



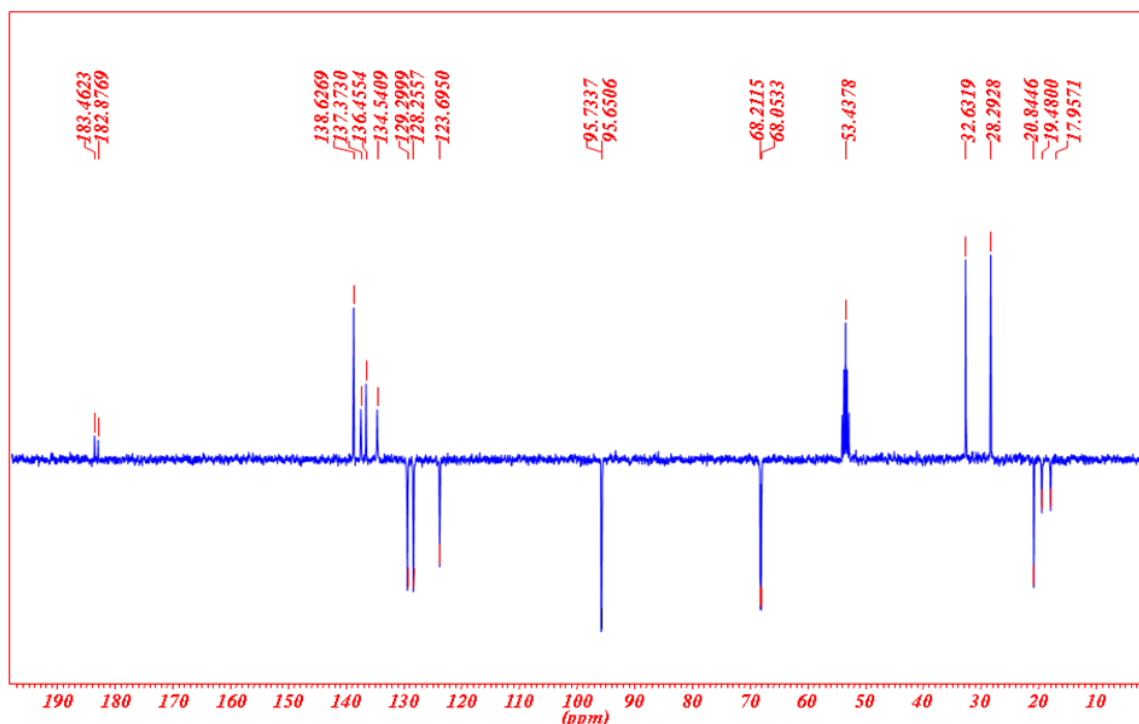
23. ábra: Az előállított Rh(I)-NHC komplexek szerkezeti képlete

Az előállított karbén komplexekben a karbén szén rezonanciajelét 183,1 ppm és 214,9 ppm között azonosítottam.

6. táblázat: Karbén szénatomok rezonancia jelei és a csatolási állandói az egyes Rh(I)-NHC komplexekben

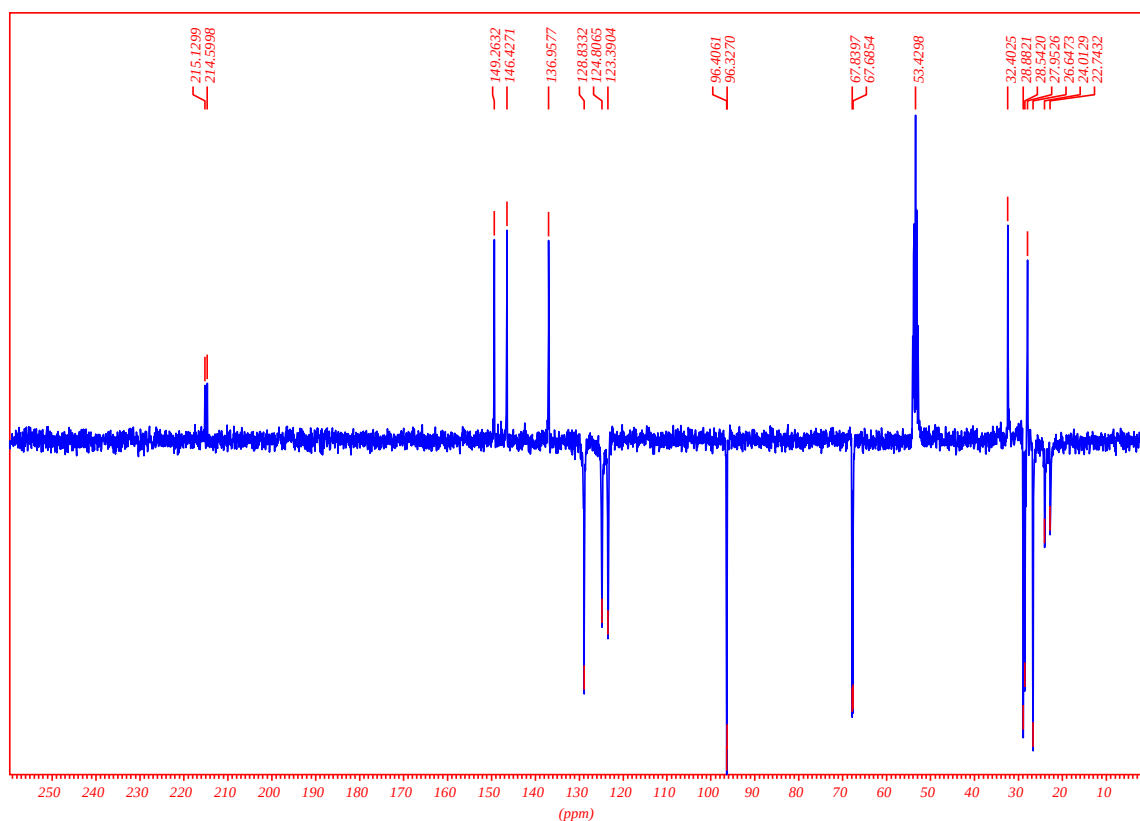
	1 a	2 a	1 b	2 b
karbén jel (ppm)	183,2	183,1	214,9	214,8
$^1J_{\text{Rh-C}}$ (Hz)	52,3	52,3	48,1	48,0

Az **(1a)** komplex CD_2Cl_2 felvett ^{13}C NMR spektrumát mutatom be a 24. ábrán, 183,2 ppm-nél azonosítottam a karbén szén rezonanciajelét, $^1J_{\text{Rh-C}} = 52,3$ Hz csatolási állandóval, ami megfelel a korábban az irodalomban közölt hasonló vagy teljesen azonos karbén ligandumot tartalmazó Rh(I)-NHC komplexek esetén leírt kémiai eltolódásnak. Például James és munkatársai az **(1a)** komplex esetén a karbén szén rezonancia jelét 184,8 ppm-nél, $^1J_{\text{Rh-C}} = 53,0$ Hz csatolási állandóval azonosították, C_6D_6 -ban felvett ^{13}C NMR spektrum alapján [17].



24. ábra: $[\text{RhCl}(\text{COD})(\text{IMes})]$ -komplex **(1a)** ^{13}C NMR spektruma

James és munkatársai a C_6D_6 -ban felvett ^{13}C NMR spektrumban [17] a **(2a)** komplex esetén a karbén szén jelét 187,7 ppm-nél, 53,0 Hz csatolási állandóval azonosították. A **(2a)** komplex esetén munkám során felvettem a ^{13}C NMR spektrumot CD_2Cl_2 -ben, ahol a karbén szén jelét 214,9 ppm-nél azonosítottam, 48,1 Hz csatolási állandóval.



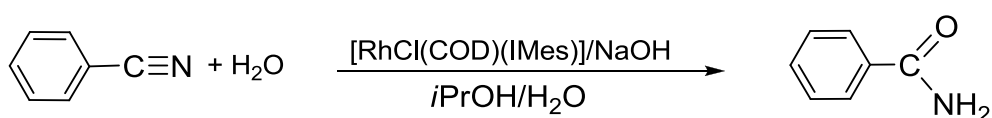
25. ábra: A $[\text{RhCl}(\text{COD})(\text{IPr})]$ -komplex (**2a**) ^{13}C NMR spektruma

Irodalomból már ismert, hogy az (**1a**) komplex vízmentes körülmények között nagyon jó katalitikus aktivitást mutatott nitrilek és aldoximok amidokhoz vezető reakciójában [12].

A nitrilek hidratálása semleges és vízmentes körülmények között ment végbe, vízforrásként acetaldoximot használtak, Rh-katalizátor jelenlétében.

Megvizsgáltam, az előállított (**1a**) komplex nitrilek hidratálásában mutatott katalitikus tulajdonságát. A reakció kivitelezéséhez 1 mol% (**1a**) komplexet és a komplexhez viszonyított 1 ekvivalens NaOH-ot adtam. Oldószerként víz/*i*PrOH 1:1 arányú elegyét használtam 80 °C hőmérsékleten.

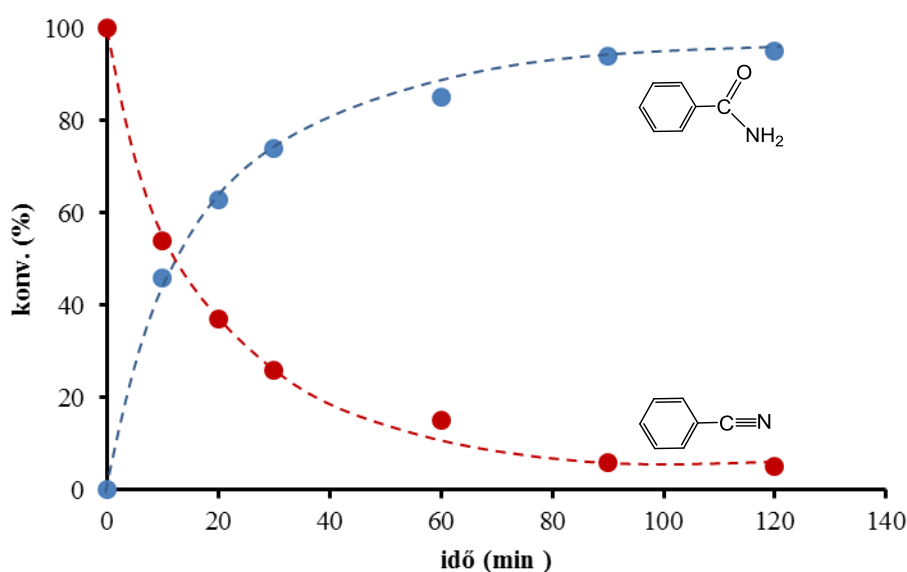
A következő ábrán a benzonitril benzamiddá történő hidratálási sémája látható:



26. ábra: Benzonitril hidratálása $[\text{RhCl}(\text{COD})(\text{IMes})]$ komplexszel

Megvizsgáltam, hogy a hidratálási reakció során hogyan változik a reakcióelegy összetétele az idő függvényében. Ehhez különböző időközönként mintát vettem a reakcióelegyből majd gázkromatográfiásan elemeztem. Már 10 perc után a kiindulási anyag 46%-a átalakult és 90 perc eltelte után közel teljes átalakulás volt tapasztalható (95%).

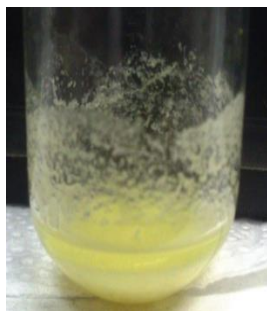
A diagramon a benzonitril 1 mol% $[\text{RhCl}(\text{COD})(\text{IMes})]$ (**1a**) komplex által katalizált reakciójának az időfüggése látható, piros színnel a benzonitril fogyását, kékkel pedig a benzamid képződését jelöltem. A diagram alapján a hidratálási reakciónak nincs indukciós periódusa. A reakció szelektív, csak amid keletkezik, és nem jelenik meg a karbonsav, amit LC-MS mérésekkel is alá támasztottunk.



27. ábra: Benzonitril $[\text{RhCl}(\text{COD})(\text{IMes})]$ (**1a**) komplex által katalizált hidratálási reakciójának időfüggése

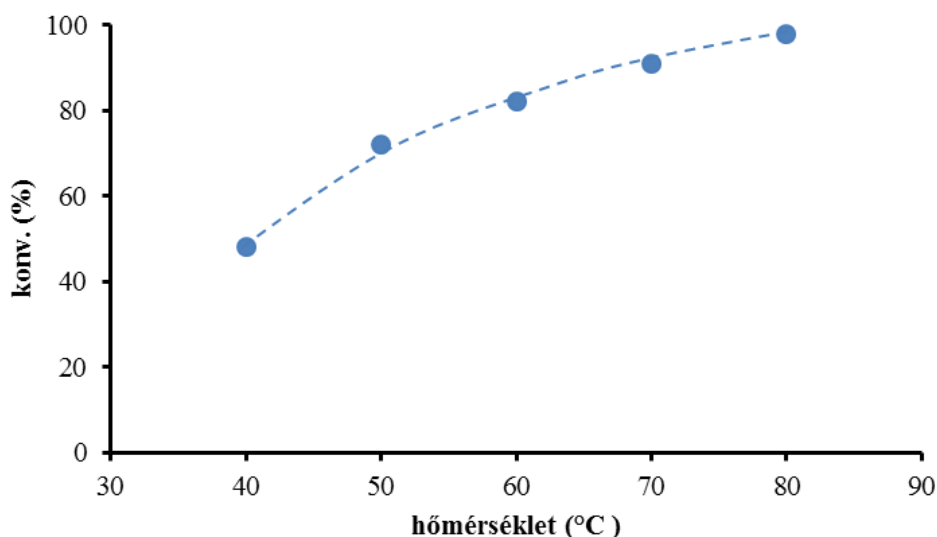
Reakciókörülmények: 1 mmol benzonitril; 0,05 mmol $[\text{RhCl}(\text{COD})(\text{IMes})]$ (**1a**); 0,01 mmol NaOH; 1 mL *i*PrOH; 1 mL H_2O ; 80 °C .

A reakció végén a reakcióelegyet 0°C-ra hűtve a termék egy része szilárd formában vált ki és egyszerűen kiszűrhető volt. Nagyobb része azonban még ezen a hőmérsékleten is a vizes-izopropanolos oldatban maradt így a kitermelés mindössze 20% volt.



28. ábra: A hidratálás után kivált benzamid

Megvizsgáltam a reakció hőmérsékletfüggését, a két órás reakcióidő után kapott konverzió értékeket szemléletesen a 29. ábra mutatja be. A benzonitril hidratálása 40 °C-on lassú, azonban a hőmérséklet növelésével a konverzió értéke is növekszik.



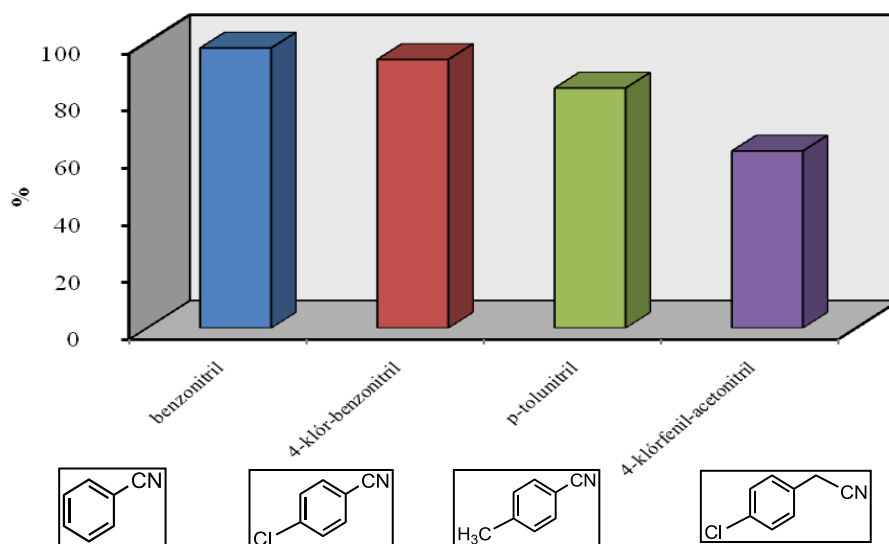
29. ábra: Benzonitril [RhCl(COD)(IMes)]-komplex által katalizált hidratálásának hőmérsékletfüggése

Reakciókörülmények: 1 mmol benzonitril, 0,01 mmol [RhCl(COD)(IMes)] (**1a**), 0,01 mmol NaOH, 1 mL *i*PrOH, 1 mL H₂O, 2 h

A mért adatokból látszik, hogy nem szokványos hőmérsékletfüggést kaptam, telítési görbét lehet megfigyelni. A két óra után kapott konverzió értékek nem a reakció kezdeti sebességének az értékét tükrözik. A 27. ábrán bemutatott időfüggésnél a kapott adatokból látszik, hogy elég 1,5 óra a közel teljes átalakulás eléréséhez. A benzonitril katalitikus hidratálására a [RhCl(COD)(IMes)]-komplex kiválónak bizonyult, 80 °C-on, 2 óra alatt NaOH jelenlétében 98%-os konverziót sikerült elérni.

Összehasonlítottam a *para* helyzetben különböző szubsztituenseket tartalmazó aromás nitrilek reaktivitását. Azt tapasztaltam, hogy az elektronszívó csoportot tartalmazó nitrilek reaktívabbak, mint az elektronszolgáltató csoportot tartalmazó nitrilek és még kisebb a reaktivitása azoknak ahol az alifás csoporthoz kapcsolódik a ciano-csoport.

A különböző szubsztituenseket tartalmazó nitrilek esetén egy órás reakcióidő után kapott konverziókat a következő oszlopdiagramon mutatom be.



30. ábra: Aromás nitrilek hidratálása [RhCl(COD)(IMes)]-kompleksszel

Reakciókörülmények: 1 mmol szubsztrátum, 0,01 mmol [RhCl(COD)(IMes)],
0,01 mmol NaOH, 1 mL *i*PrOH, 1 mL H₂O, 80 °C, 2 h

Megvizsgáltam a benzonitril hidratálását 5 mol% Rh(I)-NHC katalizátor jelenlétében, reflux hőmérsékleten. A kapott eredményeket a következő táblázatban foglalom össze:

7. táblázat: Benzonitril hidratálása Rh(I)-NHC komplexekkel

Sorszám	Katalizátor	Konverzió (%)		
		1 h	2 h	3 h
1	(1a)	0	18	26
2	(1a) + NaOH	97		
3	(1a) + PTA	70	71	77
4	(1b)	13	28	45
5	(1b) + NaOH	100		
6	(1b) + PTA	85	93	97
7	(2a)	0	0	12
8	(2a) + NaOH	94	98	
9	(2a) + PTA	1	47	53
10	(2b)	0	0	0
11	(2b) + NaOH	86	94	97
12	(2b) + PTA	52	65	76

Reakciókörülmények: 1 mmol benzonitril; 0,05 mmol [katalizátor]; 1,5 mL *i*PrOH;
1,5 mL H₂O; 0,05 mmol NaOH; 0,15 mmol PTA; reflux hőm.

Mind a négy katalizátor esetében megvizsgáltam a hidratálási reakciót csak a komplex jelenlétében, majd egy ekvivalens NaOH és három ekvivalens PTA jelenlétében. Reflux hőmérsékleten az **(1a)** komplex önmagában is katalizálta a reakciót, három óra elteltével 26% konverziót kaptam. PTA jelenlétében három óra elteltével 77% átalakulást kaptam, míg NaOH bázis hozzáadása után már egy óra után 97% konverzió érték volt tapasztalható. Első feltételezésem az volt, hogy mikor bázist adok a rendszerhez, akkor a komplex koordinációs szférájában a klór kicserélődik a OH csoportra, így egy hidroxó komplexet kapunk és valószínűsíthető, hogy ez katalizál. Mivel a hidroxó komplex szilárdan előállítható, így az **(1a)** és **(1b)** komplexek katalitikus képessége kísérletesen is összehasonlítható.

Az **(1b)** komplex esetében, amint azt vártam, jobb eredményeket kaptam, ami a táblázat adataiból tükröződik. A komplex egy óra alatt önmagában is katalizálta a reakciót (13%), és három óra elteltével már 45% konverziót kaptam. Bázis hatására egy óra elteltével 100% értéket kaptam, míg PTA hatására is 97% átalakulást értem el. A kapott eredmények alapján valószínűsíthető, hogy helyes a feltételezésünk miszerint a katalitikusan aktív forma OH csoportot tartalmaz, azonban ennek igazolására mindenképp további mérések lennének szükségesek.

Az előállított **(2a)** és a **(2b)** komplexek katalitikus tulajdonságát is összehasonlítottam, reflux hőmérsékleten, 5 mol% katalizátort alkalmazva, hasonló katalitikus aktivitást vártam, mint az **(1a)** és **(1b)** komplexek esetén. Azonban mindkét komplex kisebb aktivitást mutatott, ez valószínű az IPr csoport nagyobb térkitöltésének köszönhető, így lehetséges, hogy az átalakítandó szubsztrátum koordinációja nehezebben történhet meg. A **(2a)** komplex önmagában is katalizálta a reakciót, azonban a **(2b)** komplex esetén nem volt átalakulás. Bázis és foszfin hatására is a **(2a)** komplex mutatott nagyobb aktivitást, a várt értékekkel ellentétben. A **(2a)** és **(2b)** komplexek esetén nem igazolódott be a korábbi feltételezésem, miszerint a klorid-hidroxo csere szerepet játszik a katalizátor aktivitásában. Ezért a $[\text{RhCl}(\text{COD})(\text{IMes})]$ **(1a)** komplex esetén megvizsgáltam, hogy más bázisok jelenlétében, hogyan változnak a konverzió értékek. Összesen öt bázist vizsgáltam: NaOH, K_2CO_3 , Cs_2CO_3 , *t*BuOK, és piridint. Az egyes bázisok alkalmazásakor kapott konverzió értékeket a 8. táblázat adatai mutatják be. Az eredmények alapján elmondható, hogy a szervesetlen bázisok hatékonyabbnak bizonyultak. A piridin kivételével, ahol 3 órás reakcióidő után is csak 65% átalakulás volt tapasztalható a többi alkalmazott bázissal már egy óra alatt közel teljes átalakulás volt elérhető azonban a reakció mechanizmusát nem tanulmányoztam, ezért nincs pontos információ a bázis szerepéről.

8. táblázat: Különböző bázisok hatása a benzonitril hidratálására

Bázis	Konverzió (%)
NaOH	97
K_2CO_3	100
Cs_2CO_3	99
<i>t</i> BuOK	100
piridin	30 (65 ^a)

Reakciókörülmények: 1 mmol benzonitril; 0,05 mmol $[\text{RhCl}(\text{COD})(\text{IMes})]$;

1,5 mL *i*PrOH; 1 mL H_2O ; 0,05 mmol bázis; reflux hőm;

1 óra; ^a 3 óra

V. Összefoglalás

Irodalmi recept módosításával viszonylag jó kitermeléssel állítottam elő négy Rh(I)-karbén komplexet: **(1a)** (64 %), **(2a)** (59%), **(1b)** (60 %), **(2b)** (73%), tisztaságukat a CD₂Cl₂-ben felvett ¹³C NMR spektrumokkal ellenőriztem.

Tudományos diákköri munkám során a nitrilek katalitikus hidratálásával foglalkoztam. A reakciókörülmények optimalizálására a benzonitrilt választottam. Megvizsgáltam az előállított négy karbén komplex katalitikus aktivitását benzonitril hidratálási reakciójában. Megállapítottam, hogy az **(1a)** és az **(2a)** komplexek egy ekvivalens NaOH jelenlétében katalitikusan aktívak, igen magas konverzió értéket tapasztaltam. Az **(1b)** és a **(2b)** komplexek bázis és foszfin hozzáadása nélkül is képes volt katalizálni a reakciót. Elmondható, hogy amikor a katalizátorhoz képest három ekvivalens foszfint (PTA) adtam a rendszerhez, akkor is kiváló konverzió értékeket sikerült elérnem, az **(1b)** komplex esetén 3 óra alatt 97%- átalakulást kaptam. Az **(1a)** és az **(1b)** komplexek katalitikus aktivitását összehasonlítva, megállapítható, hogy az **(1b)** komplex nagyobb katalitikus aktivitással rendelkezik. A **(2a)** és a **(2b)** komplexeket összehasonlítva is hasonló eredményeket kaptunk.

Továbbá összehasonlítottam a különböző funkciós csoportot tartalmazó aromás nitrilek reaktivitását **(1a)** komplex esetén. Azt tapasztaltam, hogy reaktívabbak azok az aromás nitrilek amelyek *para* helyzetben elektronszívó csoportot tartalmaznak, mint azok a nitrileknek ahol a ciano csoport nem közvetlenül kapcsolódik az aromás gyűrűhöz.

Összességében elmondható, hogy mind a négy Rh-NHC-karbén komplex kiváló katalitikus aktivitást mutatott vizes homogén rendszerben, egy ekvivalens NaOH, vagy három ekvivalens foszfin jelenlétében.

VII. Köszönetnyilvánítás

Köszönetet szeretnék mondani témavezetőmnek Dr. Czégéni Csilla Enikő tudományos segédmunkatársnak, aki munkám során folyamatosan segített, támogatott és biztatott.

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

A kutatás az OTKA (K 101372) és a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0043 számú ENVIKUT projekt keretében, az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.



VIII. Irodalomjegyzék

- [1] A. J. Arduengo, I. R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361-363
- [2] H. M. J. Wang, I. J. B. Lin, *Organometallics* **1998**, *17*, 972-975
- [3] A. Bittermann, D. Baskakov, W. A. Herrmann, *Organometallics* **2009**, *28*, 5107-5111
- [4] S. I. Murahashi, H. Takaya, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 225-233
- [5] J. Akisanya, A. W. Parkins, J. W. Steed, *Org. Process Res. Dev.* **1998**, *2*, 274-276
- [6] W.-C. Lee, B. J. Frost, *Green Chem.* **2012**, *14*, 62-66
- [7] T. Oshiki, H. Yamashita, K. Sawada, M. Utsunomiya, K. Takahashi, K. Takai, *Organometallics* **2005**, *24*, 6287-6290
- [8] R. García-Álvarez, J. Díez, P. Crochet, V. Cadierno, *Organometallics* **2010**, *29*, 3955-3965
- [9] J. Francos, E. T. Mendivil, J. Díez, V. Cadierno, *ChemComm* **2014**, *50*, 9661-9664
- [10] E. B. Nagy, A. Udvardy, F. Joó, Á. Kathó, *Tetrahedron Letters*, **2014**, *50*, 3615-3617
- [11] A. Goto, K. Endo, S. Saito, *Angew.Chem.Int.Ed.* **2008**, *47*, 3607-3609
- [12] J. Lee, M. Kim, S. Chang, H. Y. Lee *Organic Letters* **2009**, *24*, 5598-5601
- [13] P. Daw, A. Sinha, S. M. W. Rahaman, S. Dinda, J. K. Bera, *Organometallics* **2012**, *31*, 3790-3797
- [14] E. T. Mendivil, R. G. Álvarez, C. Vidal, P. Crochet, V. Cadierno, *ACS Catalysis* **2014**, *4*, 1901-1910
- [15] V.Y. Kukushkin, A. J. L. Pombeiro, *Inorganica Chimica Acta* **2005**, *358*, 1-21
- [16] E. G. Kuntz, *Homogeneous catalysis in water, Chemtech* **1987**, *17*, 570
- [17] X. Y. Yu, B. O. Patrick, B. R. James, *Organometallics* **2006**, *25*, 2359-2363