

Finomhangolható, gyűrűs és kettősgyűrűs (alkil)(amino)karbén Ru- és Pd-katalizátorok szintézise

Nagyházi Márton
Zöldkémia Kutatócsoport
Természettudományi Kutatóközpont

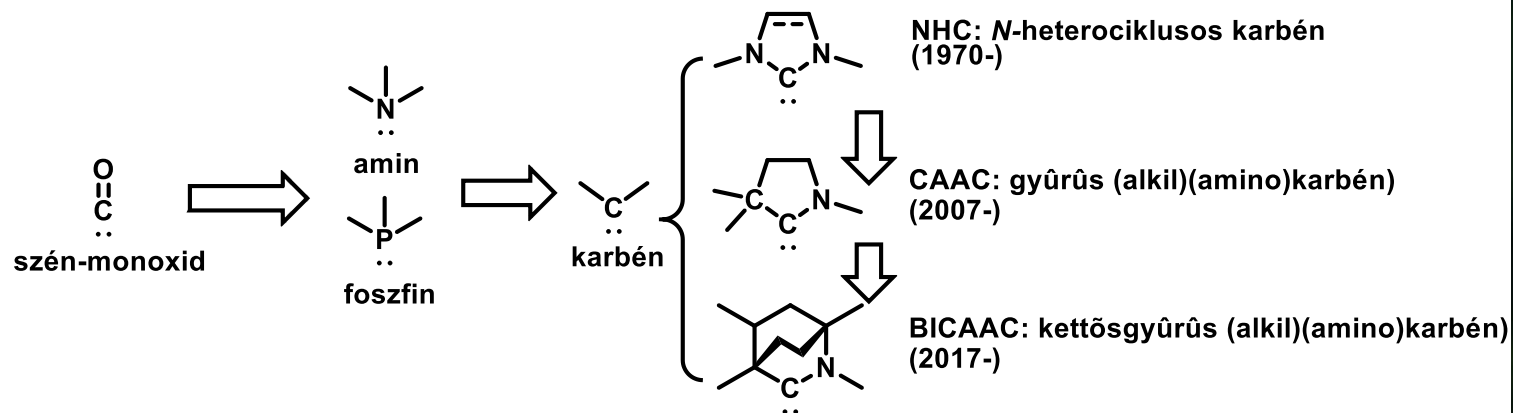
BME Oláh György Doktori Iskola

Témavezető: Dr. Tuba Róbert
Belső konzulens: Dr. Huszthy Péter

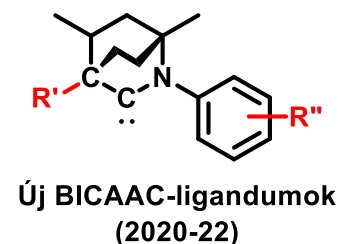
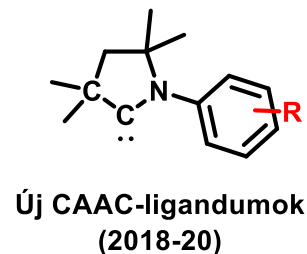


Gyűrűs (alkil)(amino)karbén ligandumok átmenetifém-komplexeinek fejlesztése

➤ Ligandumfejlesztés

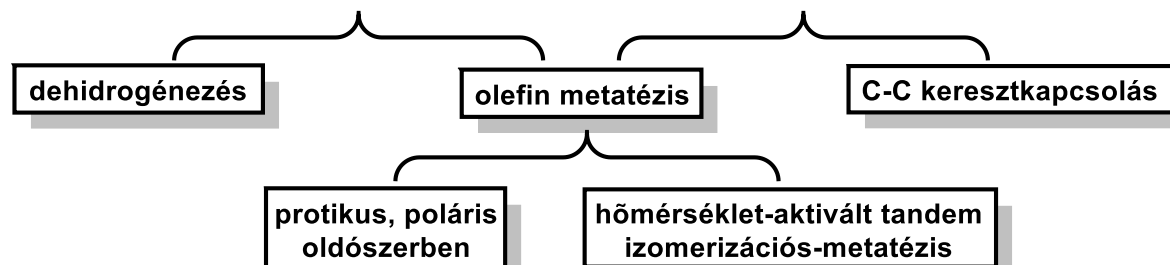


➤ Funkcionalizált ligandumok

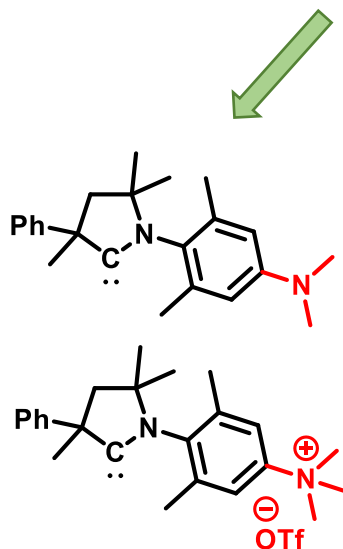


Variált csoportok:
 $\text{R} = \text{NMe}_2, \text{NMe}_3^+$
 $\text{R}' = \text{Me}, \text{iPr}$
 $\text{R}'' = \text{alkil}, \text{NMe}_2, \text{NMe}_3^+$

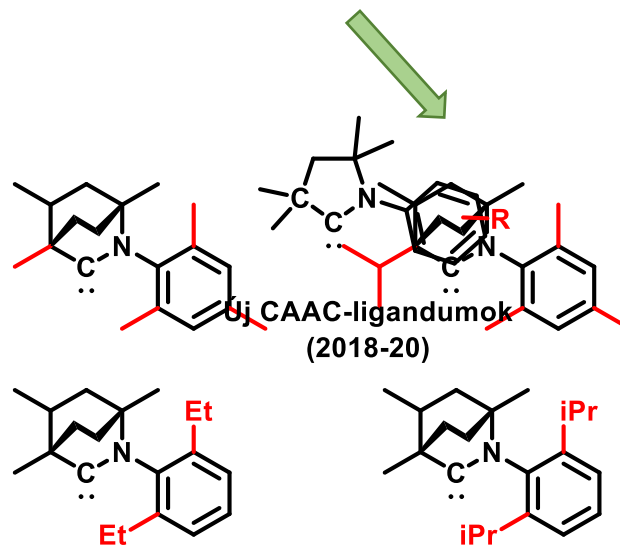
➤ Változatos felhasználás



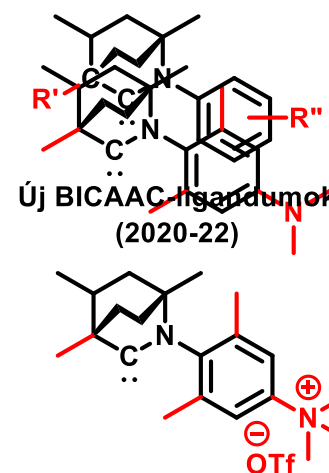
Gyűrűs (alkil)(amino)karbén ligandumok: koncepció



CAAC-ligandumok

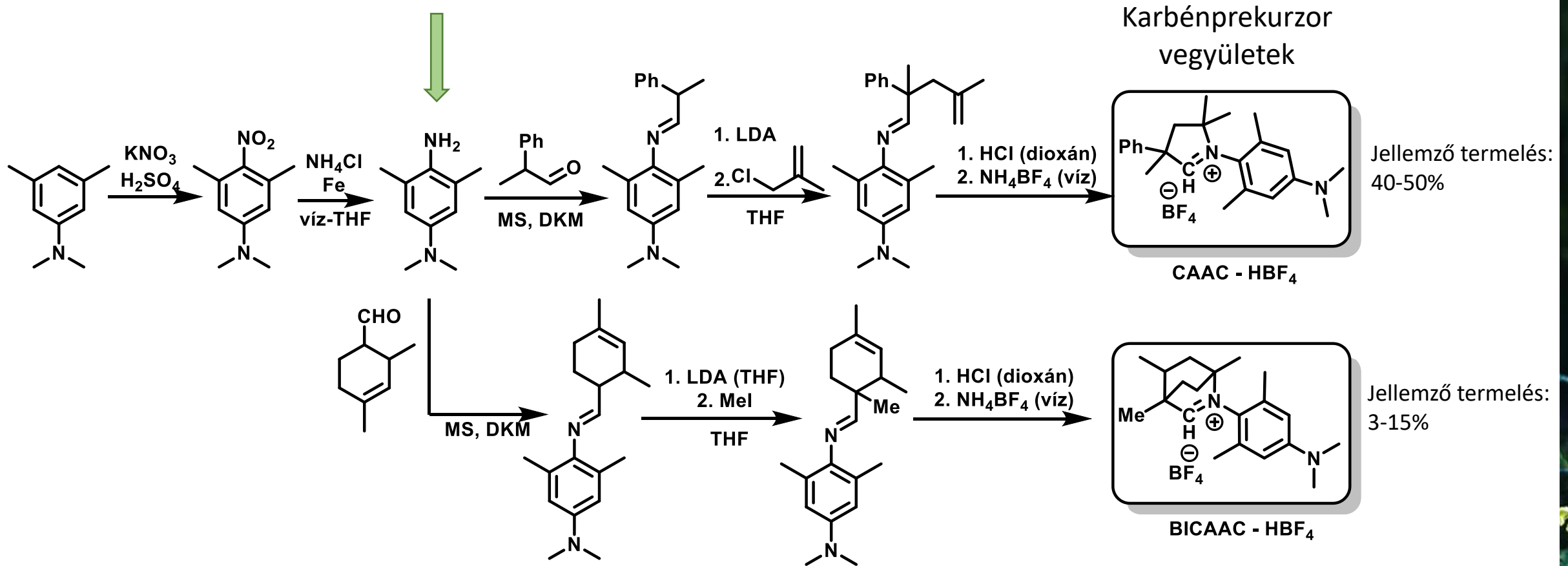


BICAAC-ligandumok



Variált csoportok:
 $R = \text{NMe}_2, \text{NMe}_3^+$
 $R' = \text{Me}, \text{iPr}$
 $R'' = \text{alkil}, \text{NMe}_2, \text{NMe}_3^+$

Gyűrűs (alkil)(amino)karbén ligandumok: szintézis



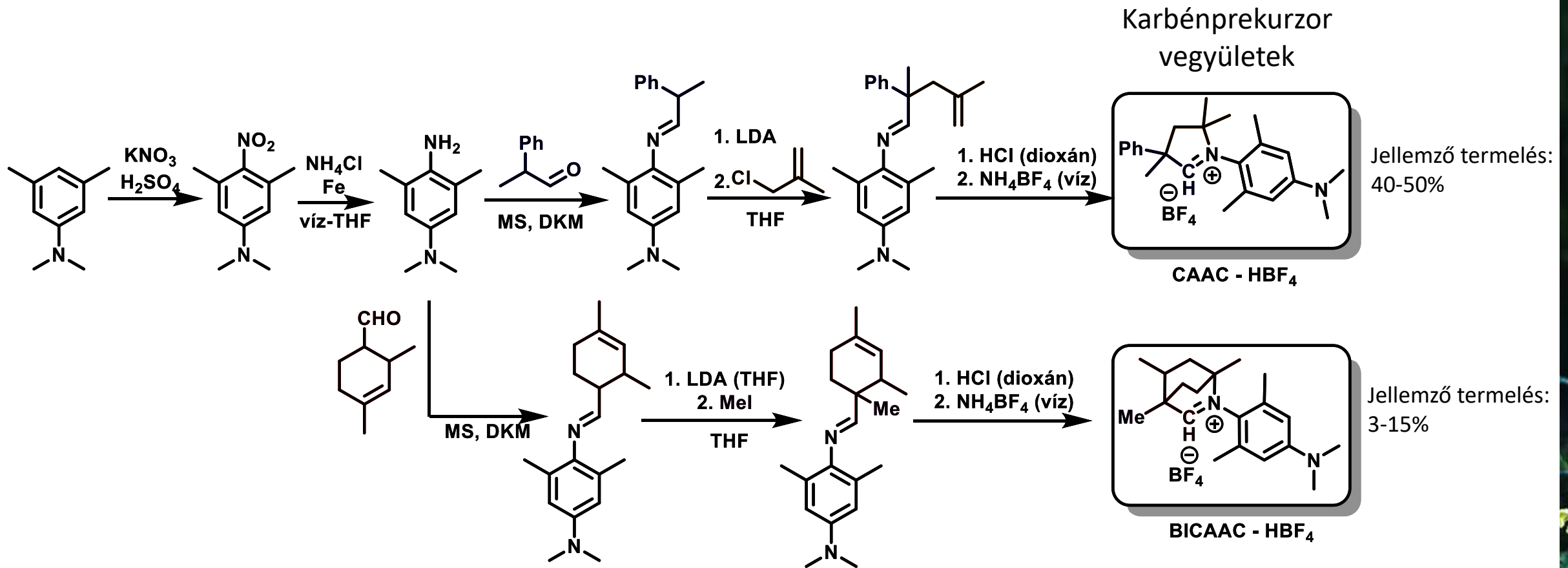
CAAC: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 2899–2902 nyomán

BICAAC: *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 7753–7756 nyomán

CAAC-NMe₂: *ChemCatChem* **2020**, 12, 1953–1957 és *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2020**, 8, 16097–16103

BICAAC-NMe₂: *J. Mol. Struct.* **2022** 1256 132483 és *Angew. Chemie Int. Ed.* **2022**, DOI 10.1002/ANIE.202204413 (elfogadott közlemény)

Gyűrűs (alkil)(amino)karbén ligandumok: szintézis



CAAC: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 2899–2902 nyomán

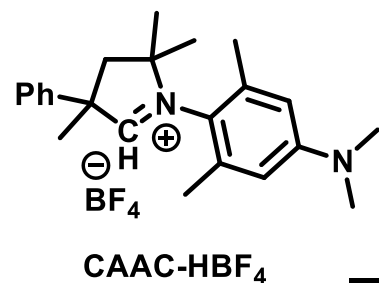
BICAAC: *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 7753–7756 nyomán

CAAC-NMe₂: *ChemCatChem* **2020**, 12, 1953–1957 és *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2020**, 8, 16097–16103

BICAAC-NMe₂: *J. Mol. Struct.* **2022** 1256 132483 és *Angew. Chemie Int. Ed.* **2022**, DOI 10.1002/ANIE.202204413 (elfogadott közlemény)

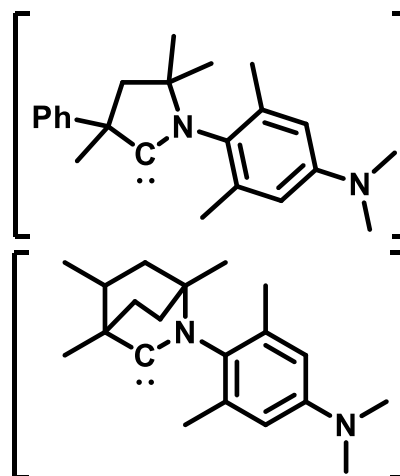
Gyűrűs (alkil)(amino)karbén ligandumok: komplexálás *in situ* előállított karbénekkel

Karbén prekursor



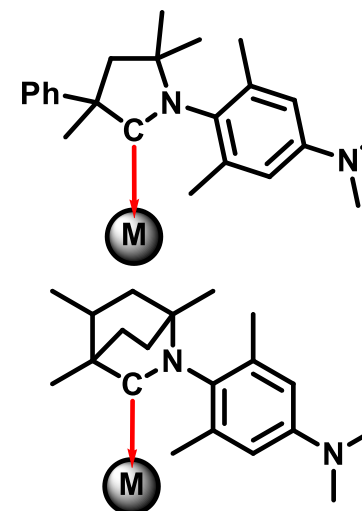
LiHMDS
THF
25 °C

Szabad karbén

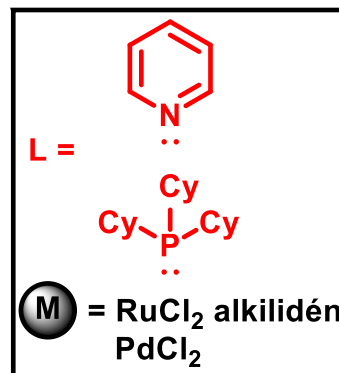


25 °C

Komplex

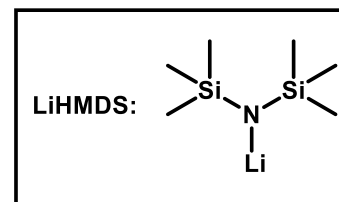


Távozó ligand
Fémforrás



mono- és bis-
karbénkomplexek

Jellemző termelés:
20-85%



Komplexálási metódus *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 981–986 nyomán

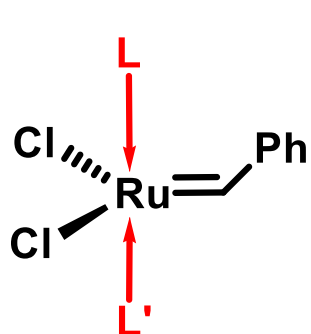
CAAC-NMe₂: *ChemCatChem* **2020**, 12, 1953–1957

BICAAC-NMe₂: *J. Mol. Struct.* **2022** 1256 132483 és *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, xx, xxxx–xxxx (elfogadott közl.)

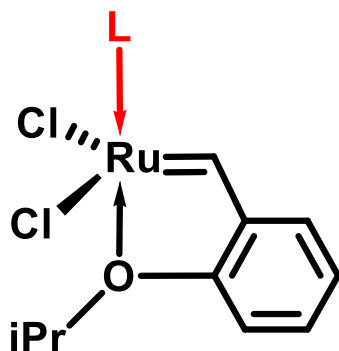
Olefin metatézise

Olefin metatézise: a C=C kettős kötés képletes hasadásával, majd a fragmensek rekombinációja elvén működő átalakítás

Katalizátorok:

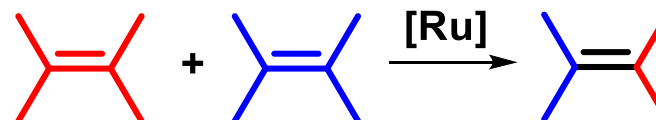


Grubbs

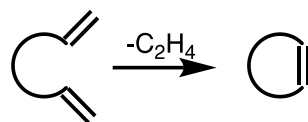


Hoveyda-Grubbs

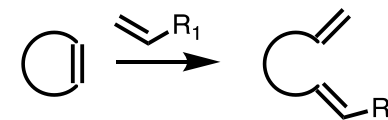
L, L' = PCy₃, NHC, Pyr...



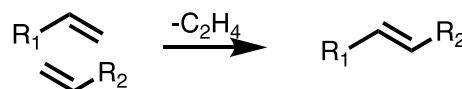
Gyűrűzáró metatézis
(Ring-Closing Metathesis, RCM)



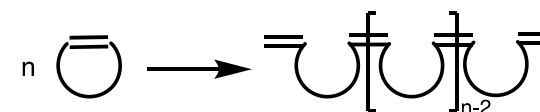
Gyűrűnyitó metatézis
(Ring-Opening Metathesis, ROM)



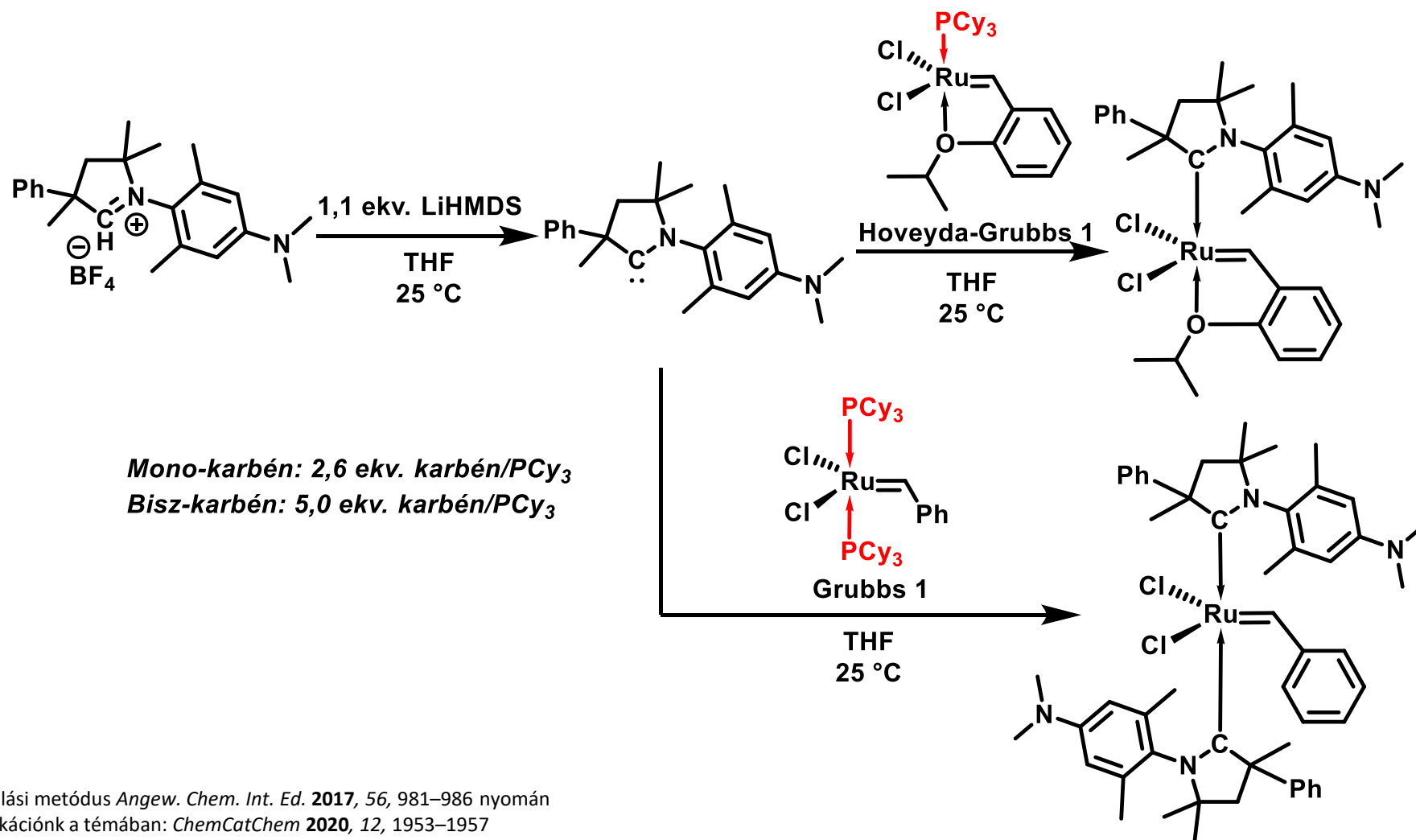
Keresztmetatézis
(Cross Metathesis, CM)



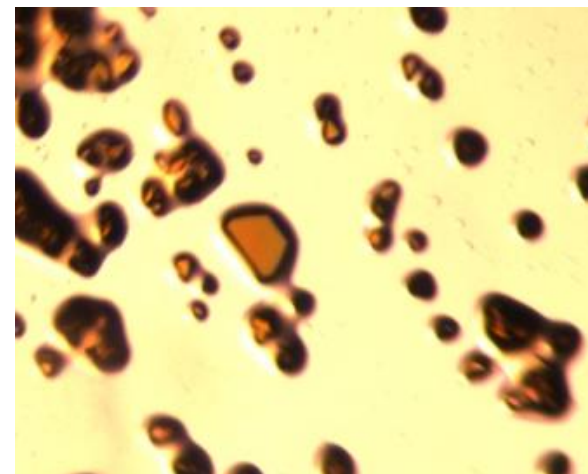
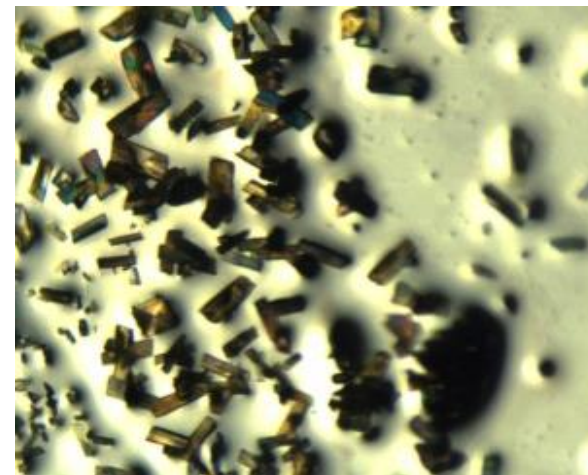
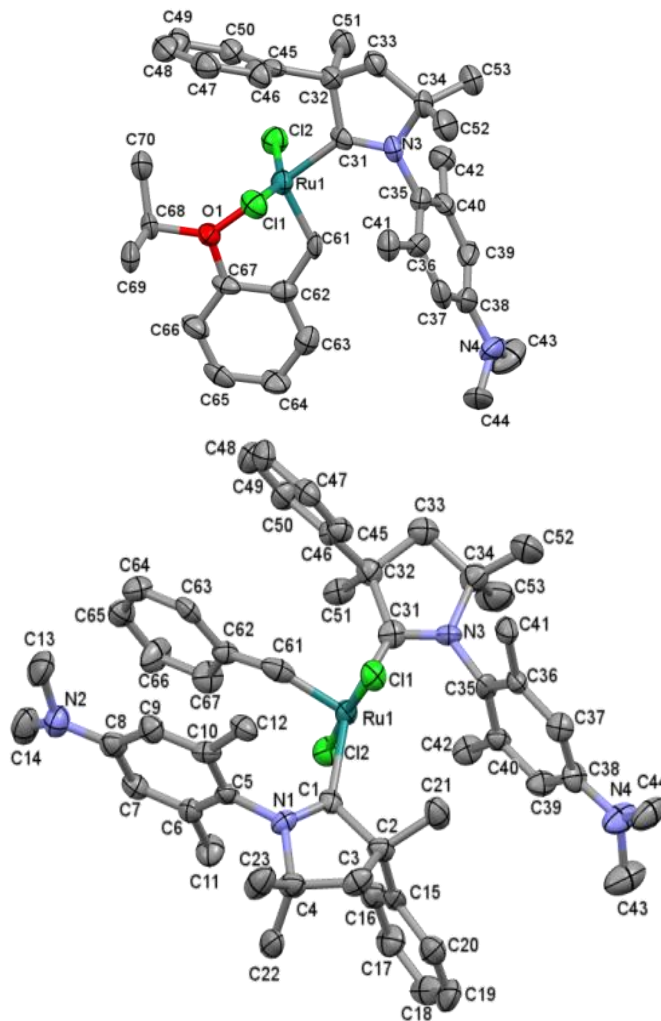
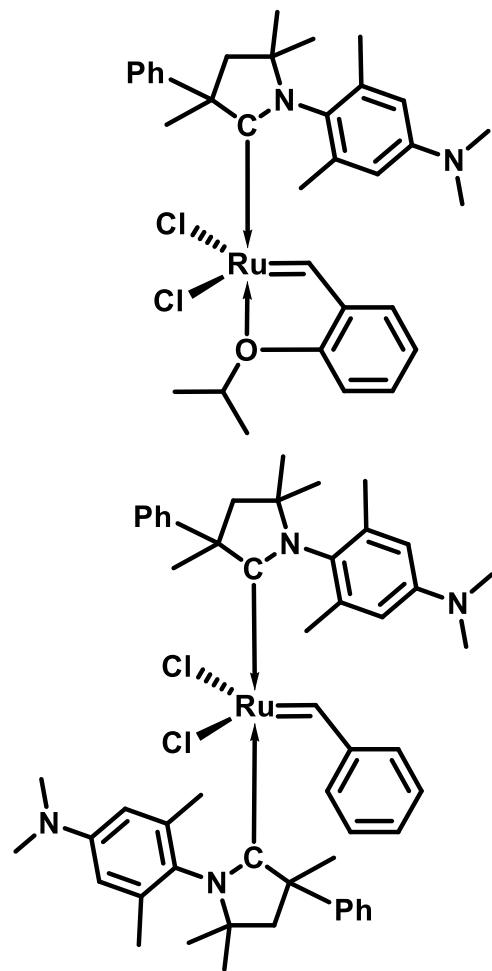
Gyűrűnyitó metatézis polimerizáció
(Ring-Opening Metathesis Polymerization, ROMP)



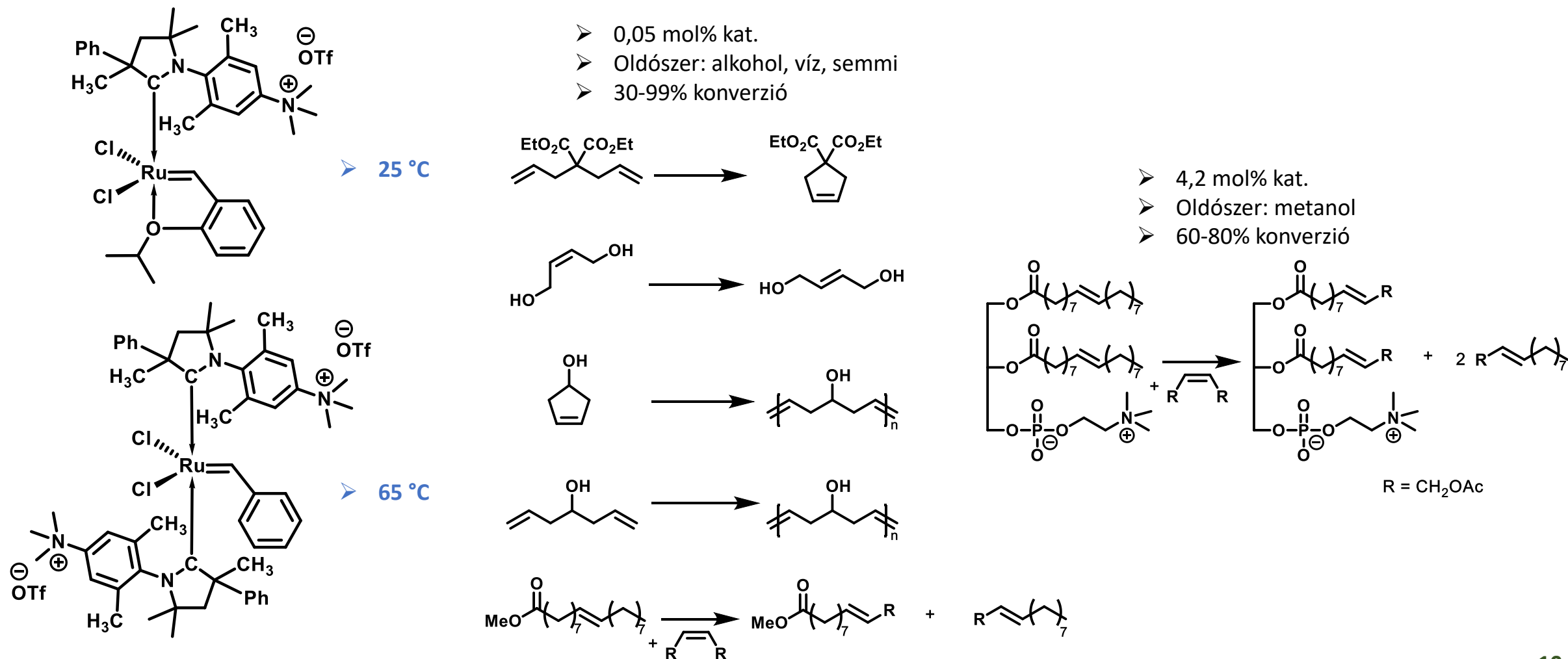
Öttagú CAAC-Ru-komplexek előállítása Grubbs és Hoveyda-Grubbs komplexek mintájára



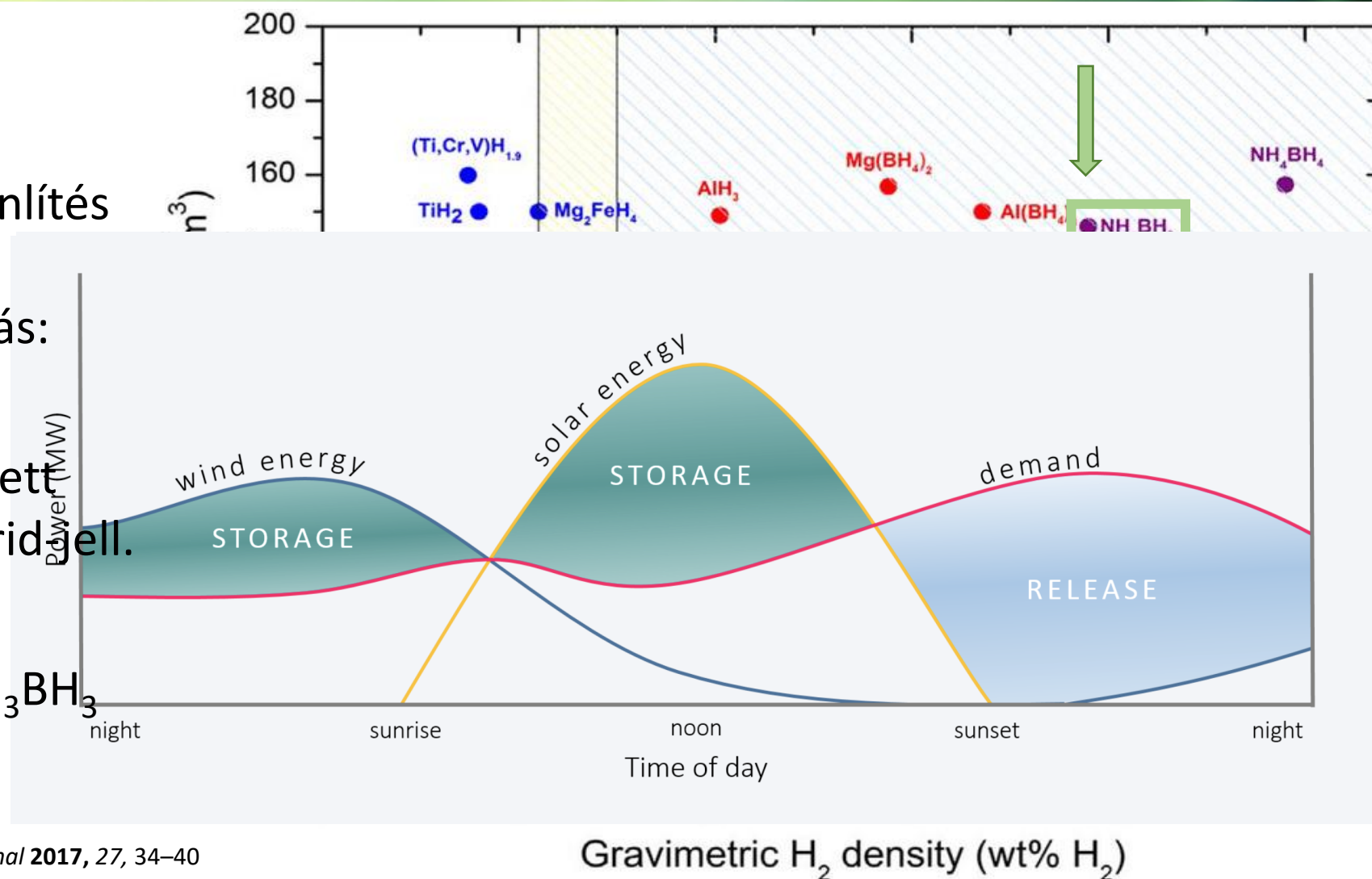
Öttagú CAAC-Ru-komplexek: XRD



Poláros, protikus karakterű olefinek metatézise alkoholos, vizes közegben vagy *neat*



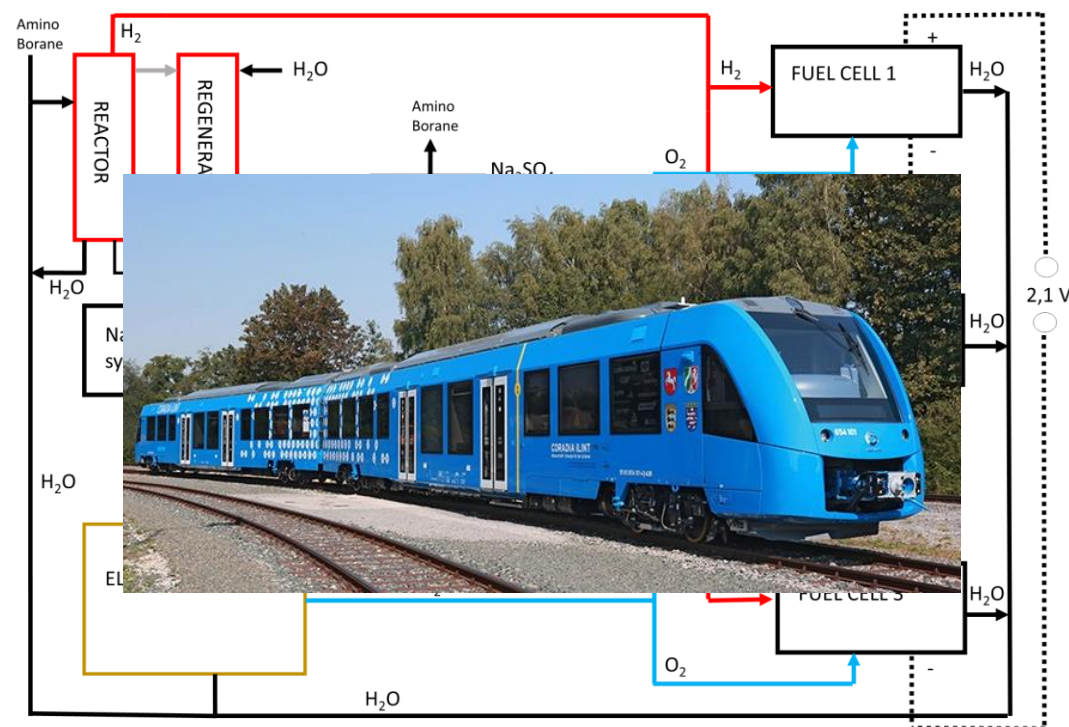
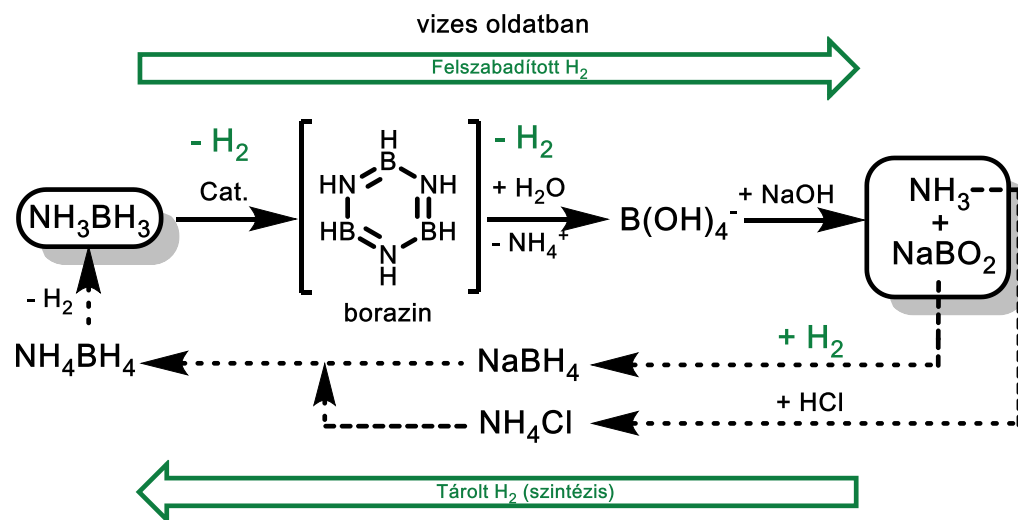
- Energiatermelés vs. felhasználás: kiegyenlítés tárolással
- Kémiai energiatárolás: hidrogén
- Elemi hidrogén helyett biztonságosabb hidridvegyületekben
- Ammónia-borán NH_3BH_3



Ammónia-borán



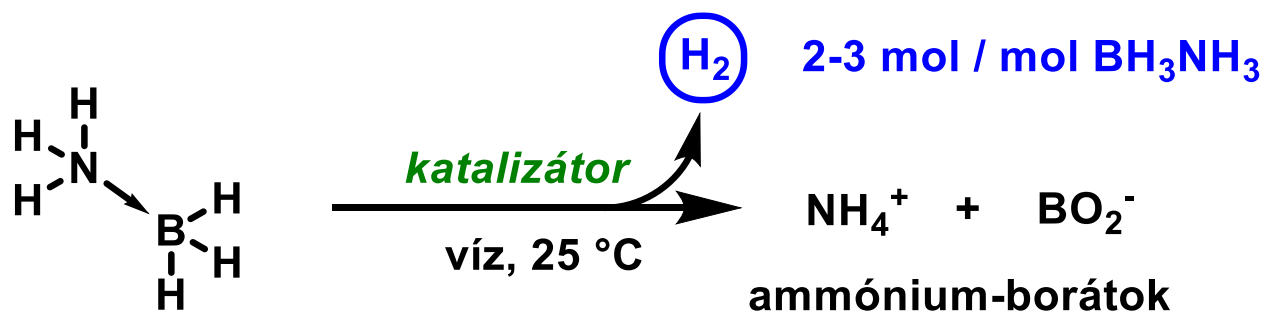
- Kimagasló hidrogéntartalom (**20 tömeg%**)
- Stabil szilárdan
- Oldható, stabil vízben
- Regenerálható
- Széleskörűen kutatott



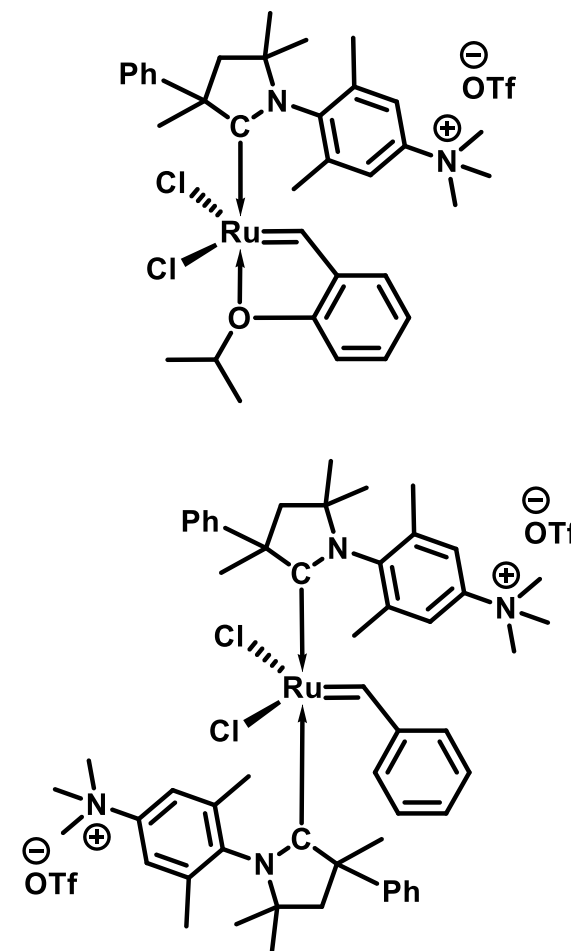
Szászország: hidrogénüzemű motorvonat

www.electrive.com/2018/09/17/germany-first-fuel-cell-train-takes-up-regular-service/

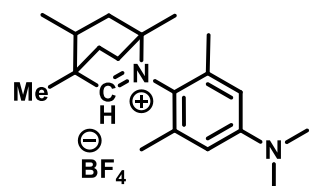
Ammónia-borán vizes közegű dehidrogénezése



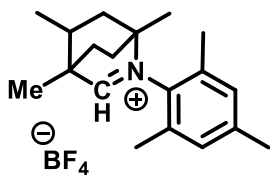
- 0,1-0,5 mol% kat. vízben gyors hidrogénfejlődést eredményez
- 0,001-0,005 mol%-nál (10-50 ppm) is aktív
- TON akár 80.000



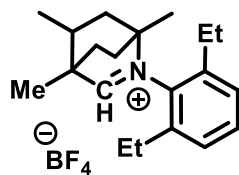
Hattagú biciklusos BICAAC-prekurzorok előállítása



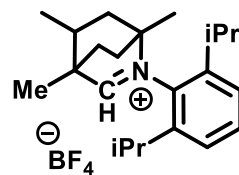
14%



13%

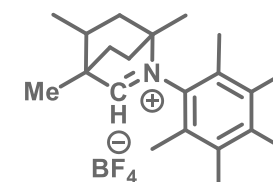
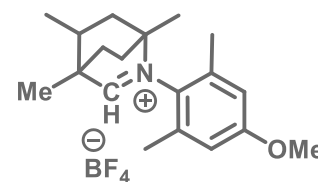


5%

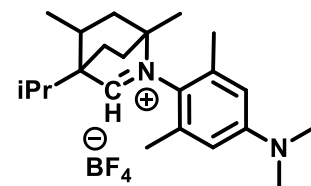
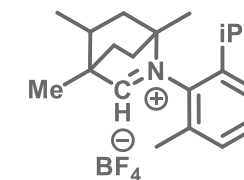
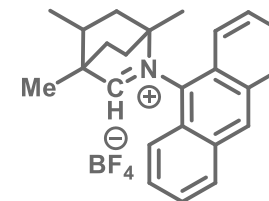


15%

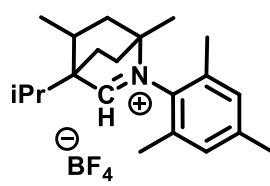
folymatban:



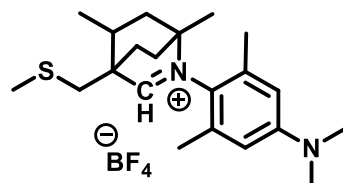
tervezett:



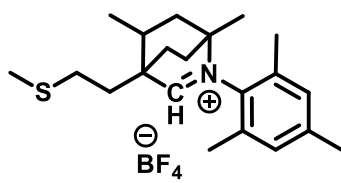
2%



14%

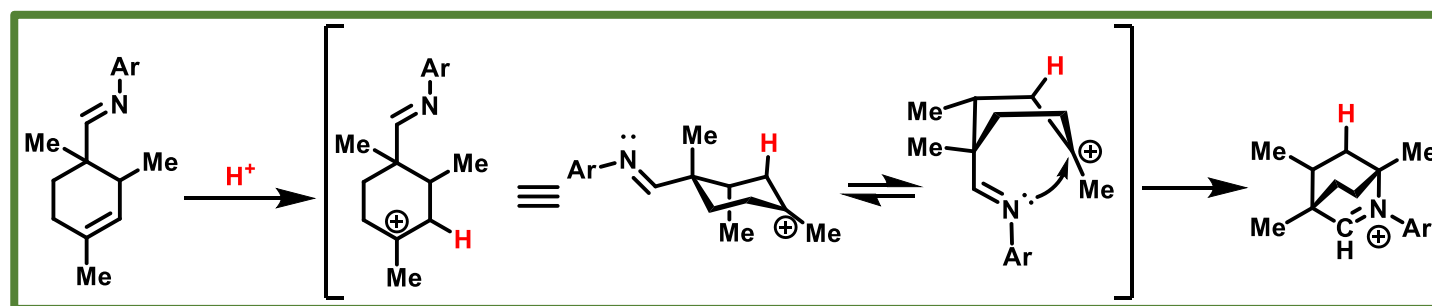


5%

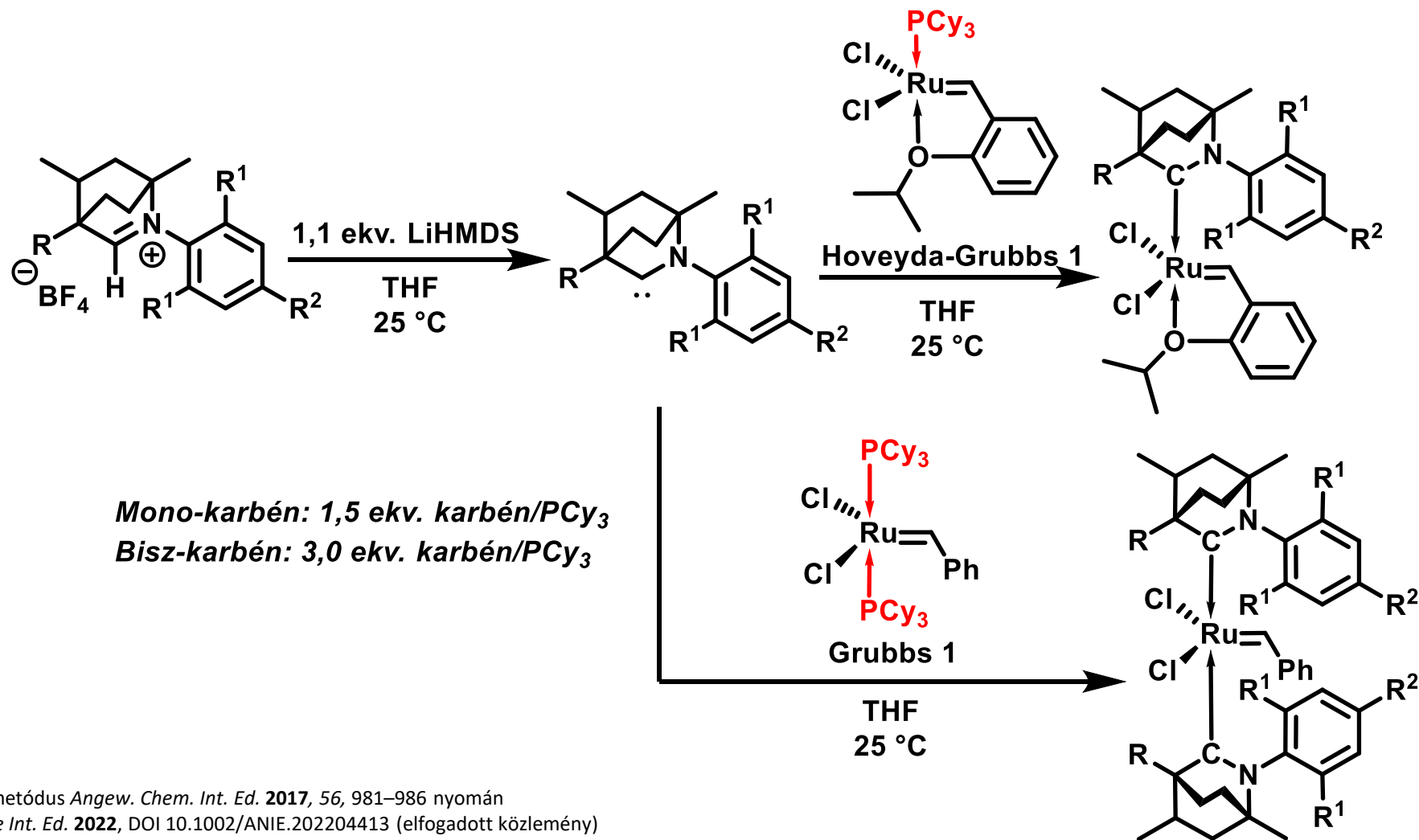


12%

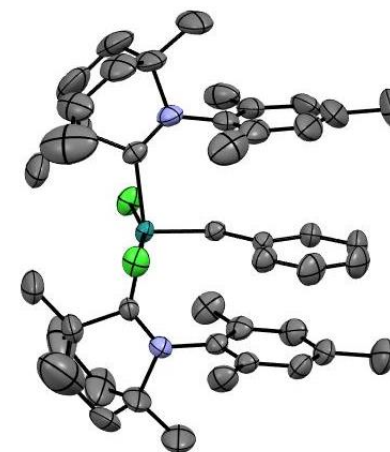
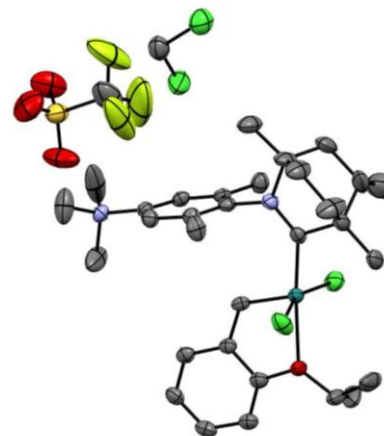
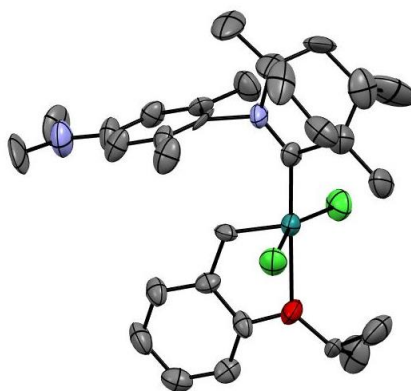
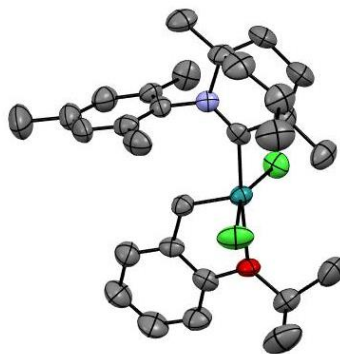
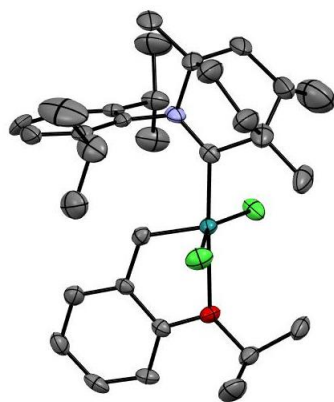
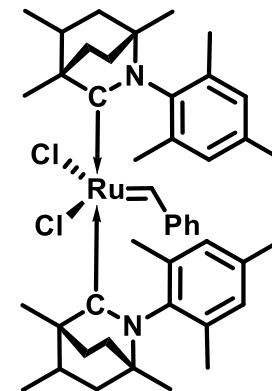
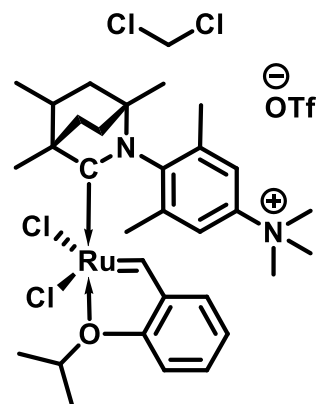
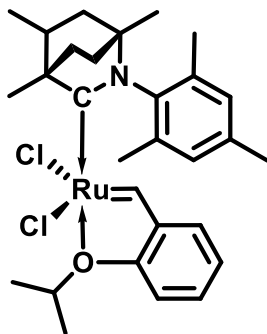
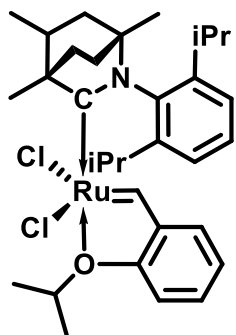
Gyűrűzárás mechanizmusa



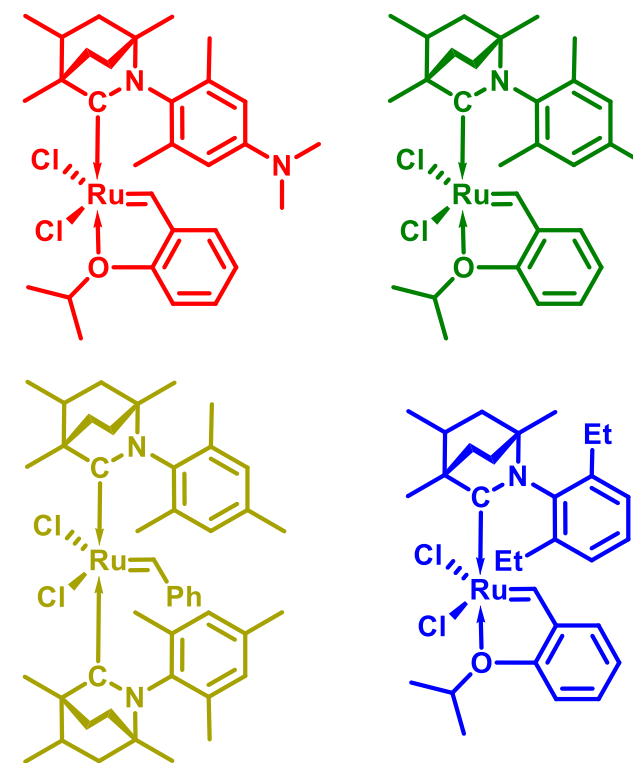
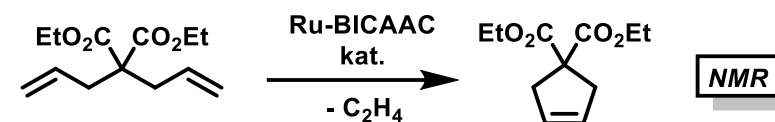
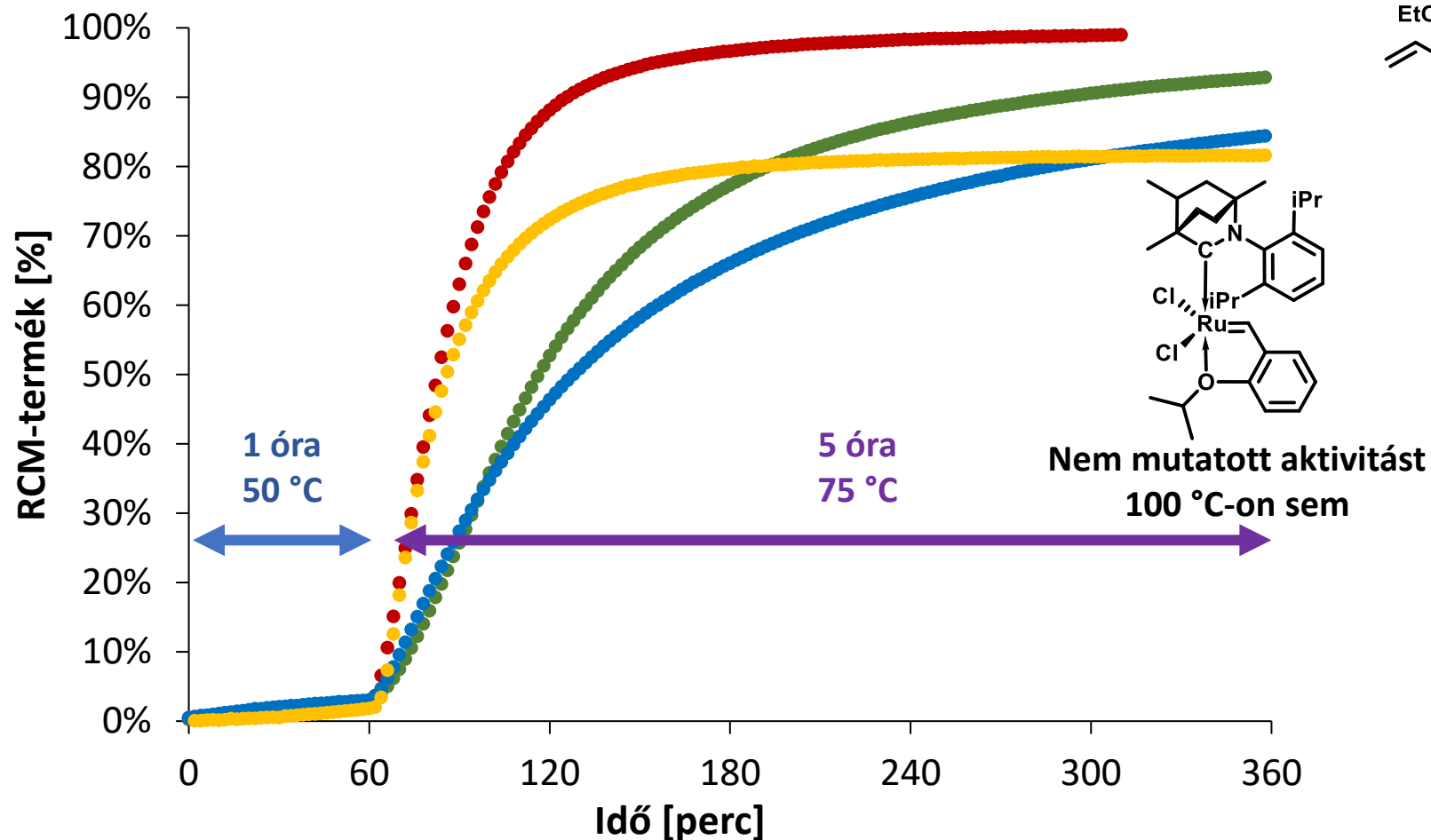
Hattagú biciklusos BICAAC-Ru-komplexek előállítása



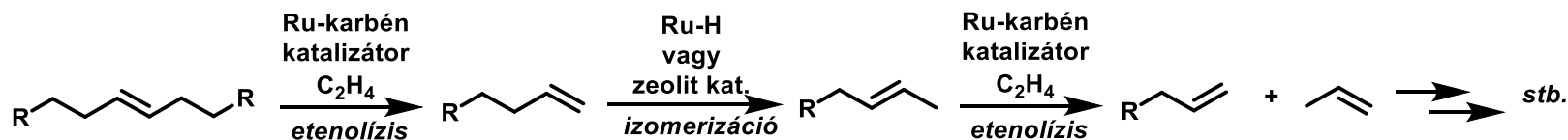
Hattagú, biciklusos BICAAC-Ru-komplexek: XRD



Hattagú, biciklusos BICAAC-Ru-komplexek: látens (hőmérsékletre aktiválódó) tulajdonság



Hattagú, biciklusos BICAAC-Ru-komplexek: izomerizációs metatézis (ISOMET)



- Izomerizációs katalizátorok:

Homogén: $\text{HRuCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$

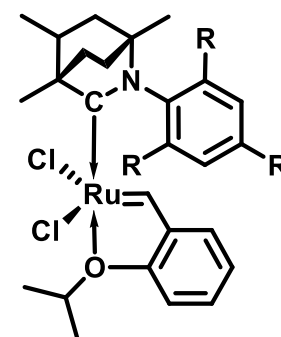
Heterogén: H-BEA zeolit

- Metatéziskatalizátorok

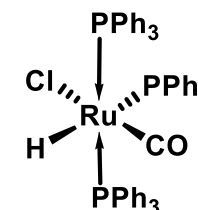
Homogén: Schrock- (Mo), Grubbs- (Ru) komplexek

Heterogén: $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$

- Természetes eredetű telítetlen zsírsavak és
- PE, PP pirolízise során keletkező alkének átalakítása



metatézis



izomerizáció

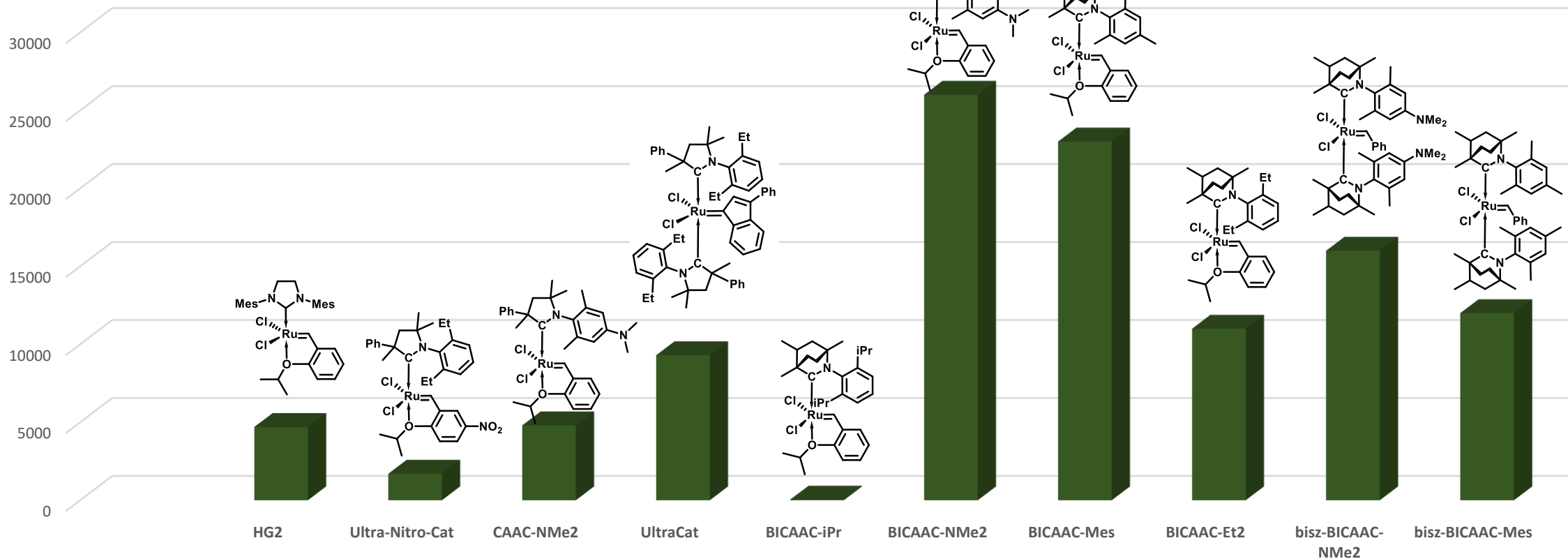
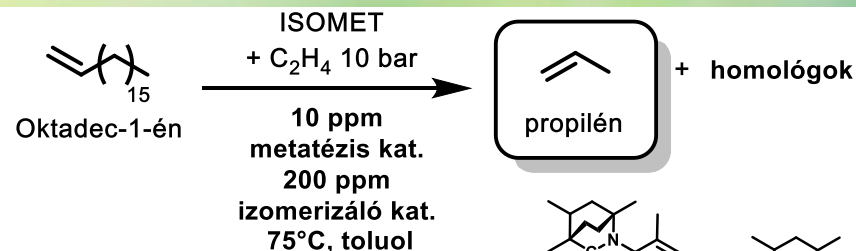
75°C ideális reakcióhőmérséklet

➤ **Rövid szénláncú olefinek**

➤ **Propilén**

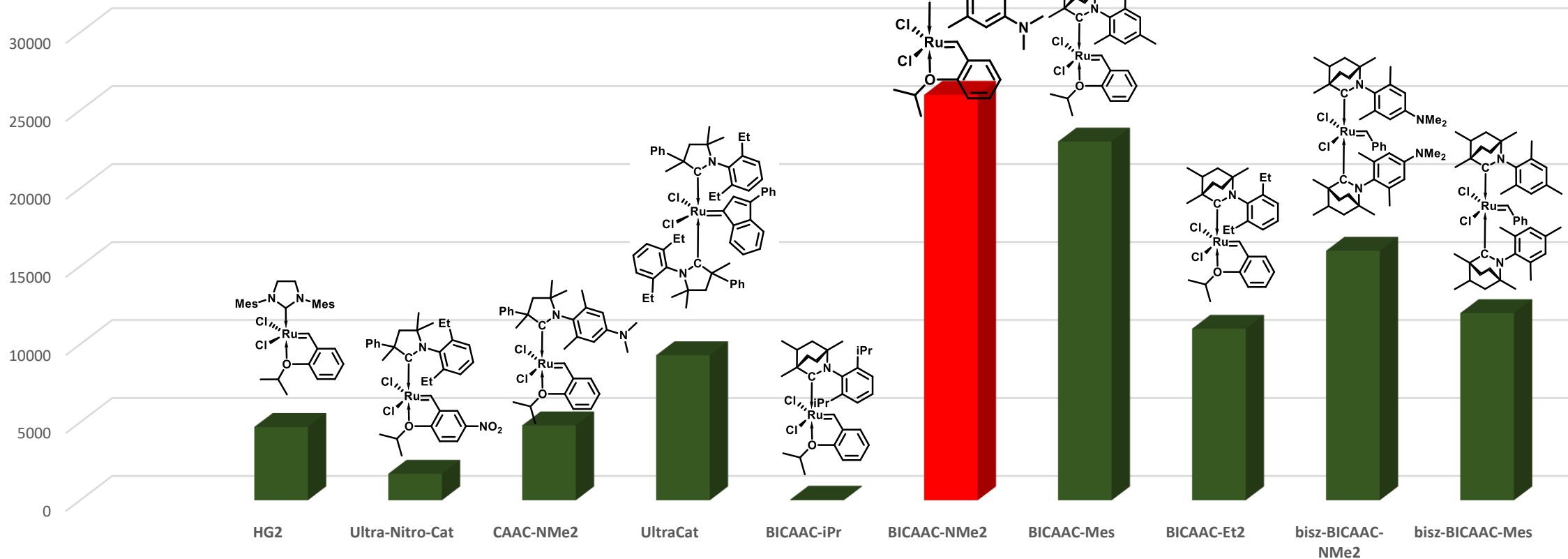
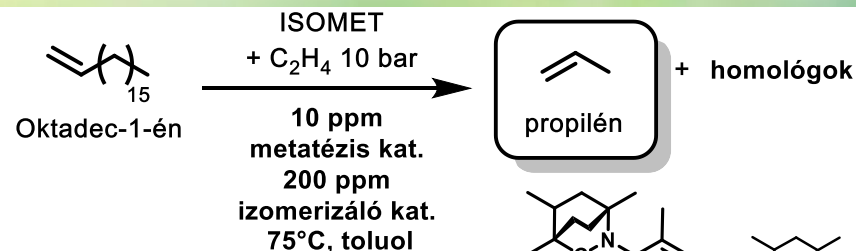
Hattagú, biciklusos BICAAC-Ru-komplexek: izomerizációs metatézis (ISOMET)

➤ **TON: mol propilén / mol kat.**

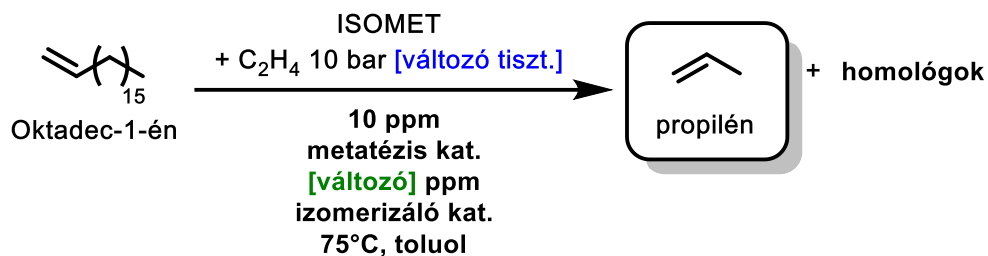


Hattagú, biciklusos BICAAC-Ru-komplexek: izomerizációs metatézis (ISOMET)

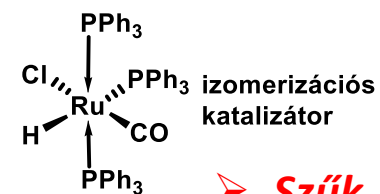
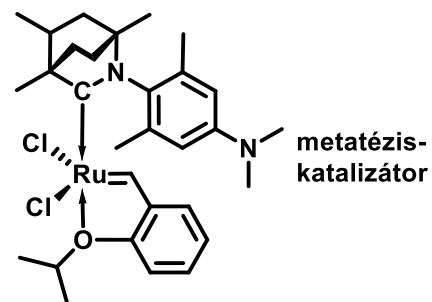
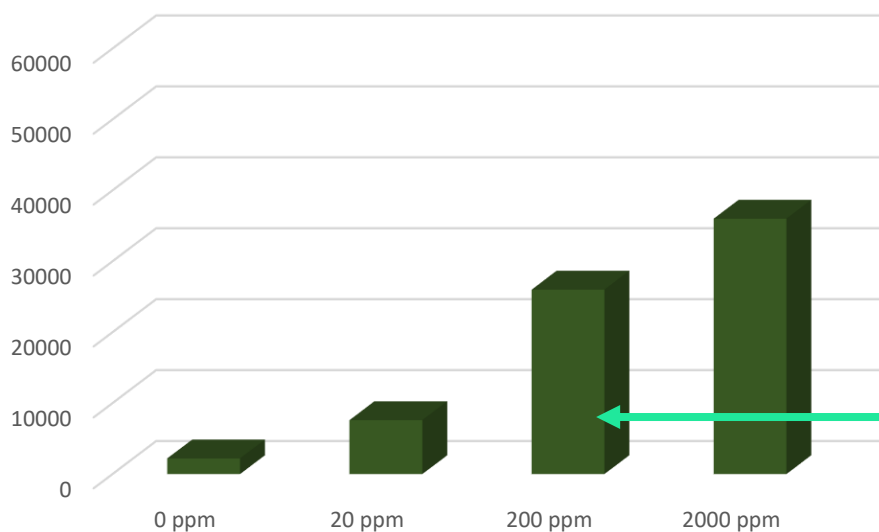
➤ **TON: mol propilén / mol kat.**



Hattagú, biciklusos BICAAC-Ru-komplexek: izomerizációs metatézis (ISOMET)

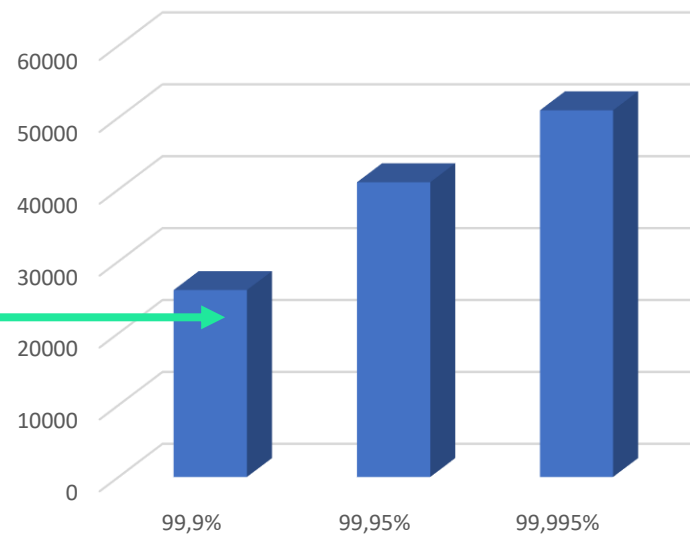


- **TON: mol propilén / mol kat.**
az izomerizációs katalizátor töltete függvényében
(etilén tisztasága 99,5%)

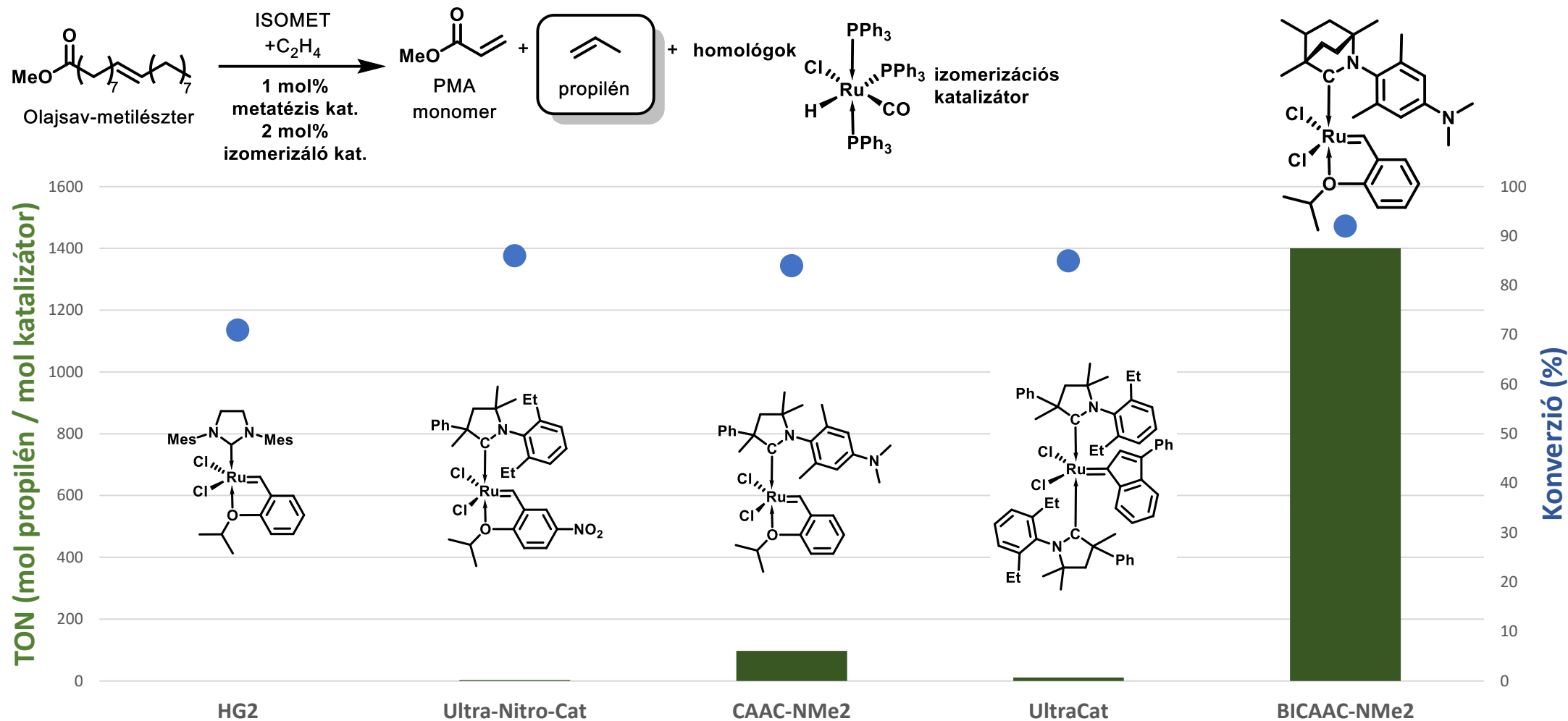


➤ **Szűk keresztmetszet**

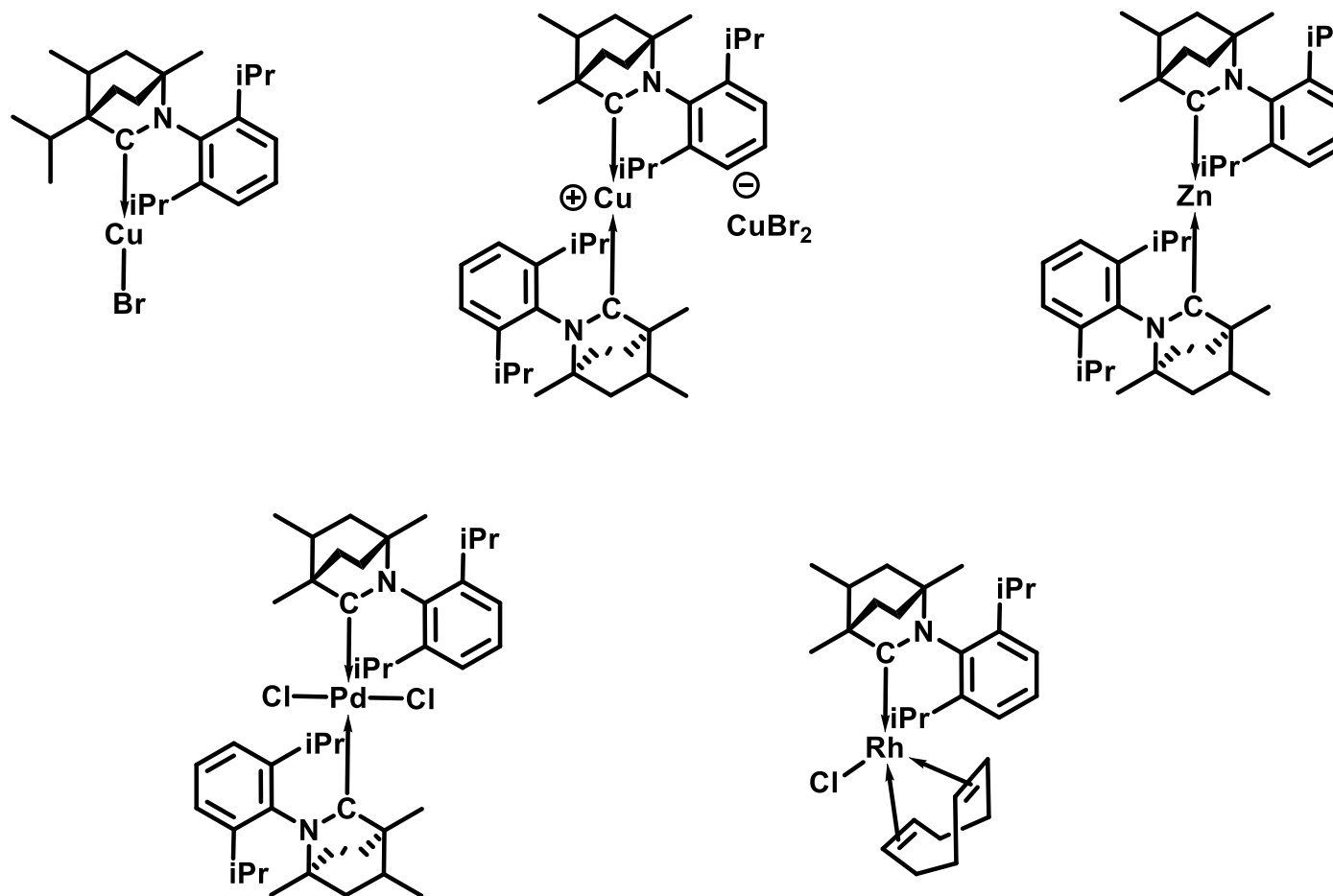
- **TON: mol propilén / mol kat.**
az etilén tisztasága függvényében
(izomerizáló kat.: 200 ppm)



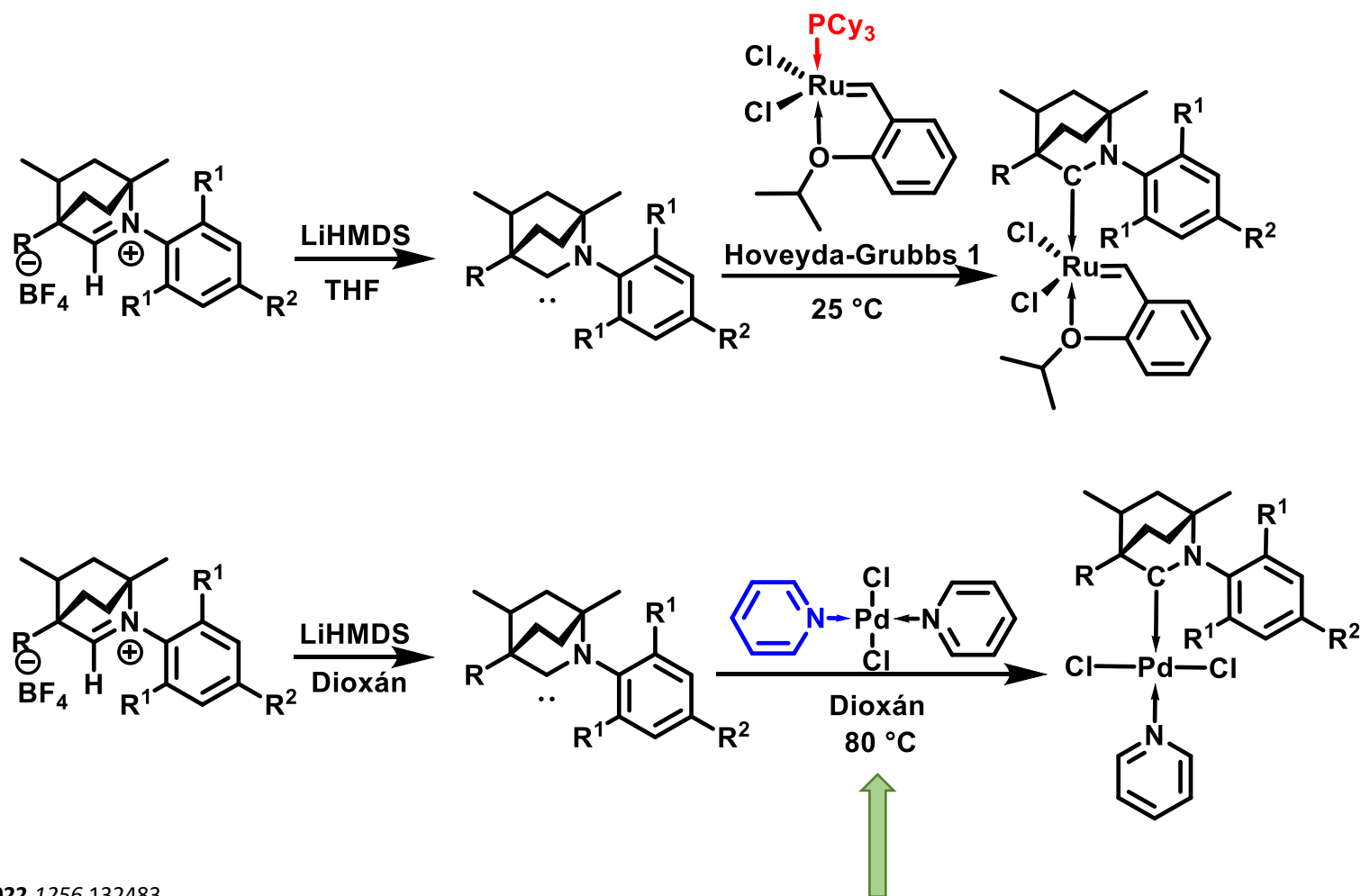
Hattagú, biciklusos BICAAC-Ru-komplexek: izomerizációs metatézis (ISOMET)



Változatos BICAAC-komplexek

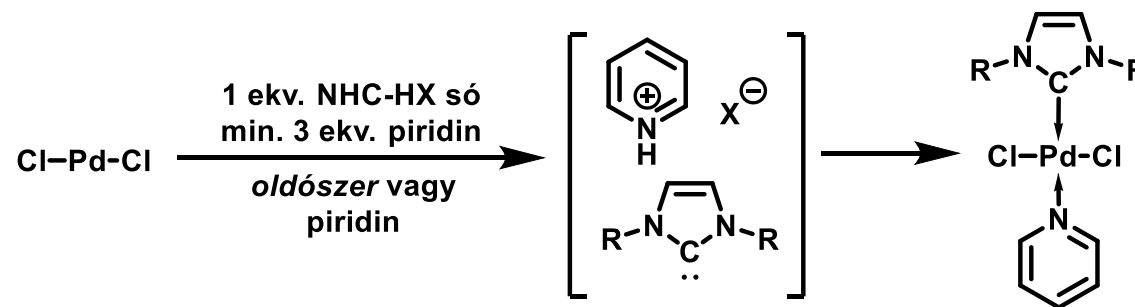


Hattagú, biciklusos BICAAC-komplexek: Ru- mintájára Pd-komplexek is

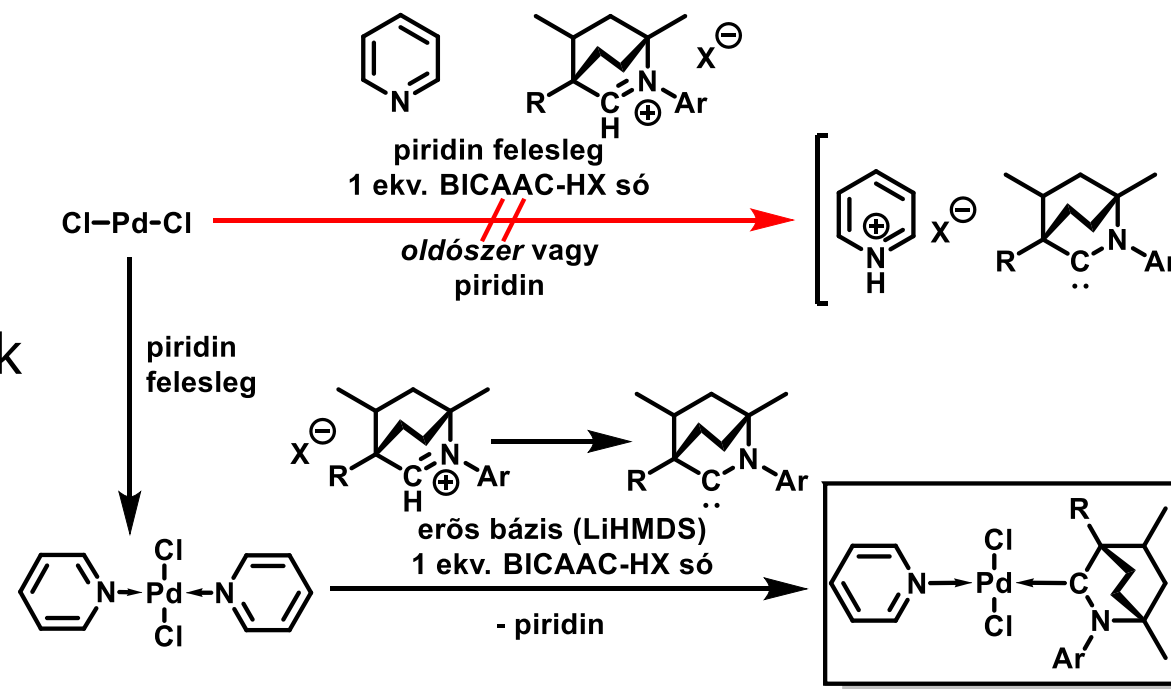


Hattagú, biciklusos BICAAC-Pd-piridin-komplexek: PEPPSI-típusú prekatalizátorok

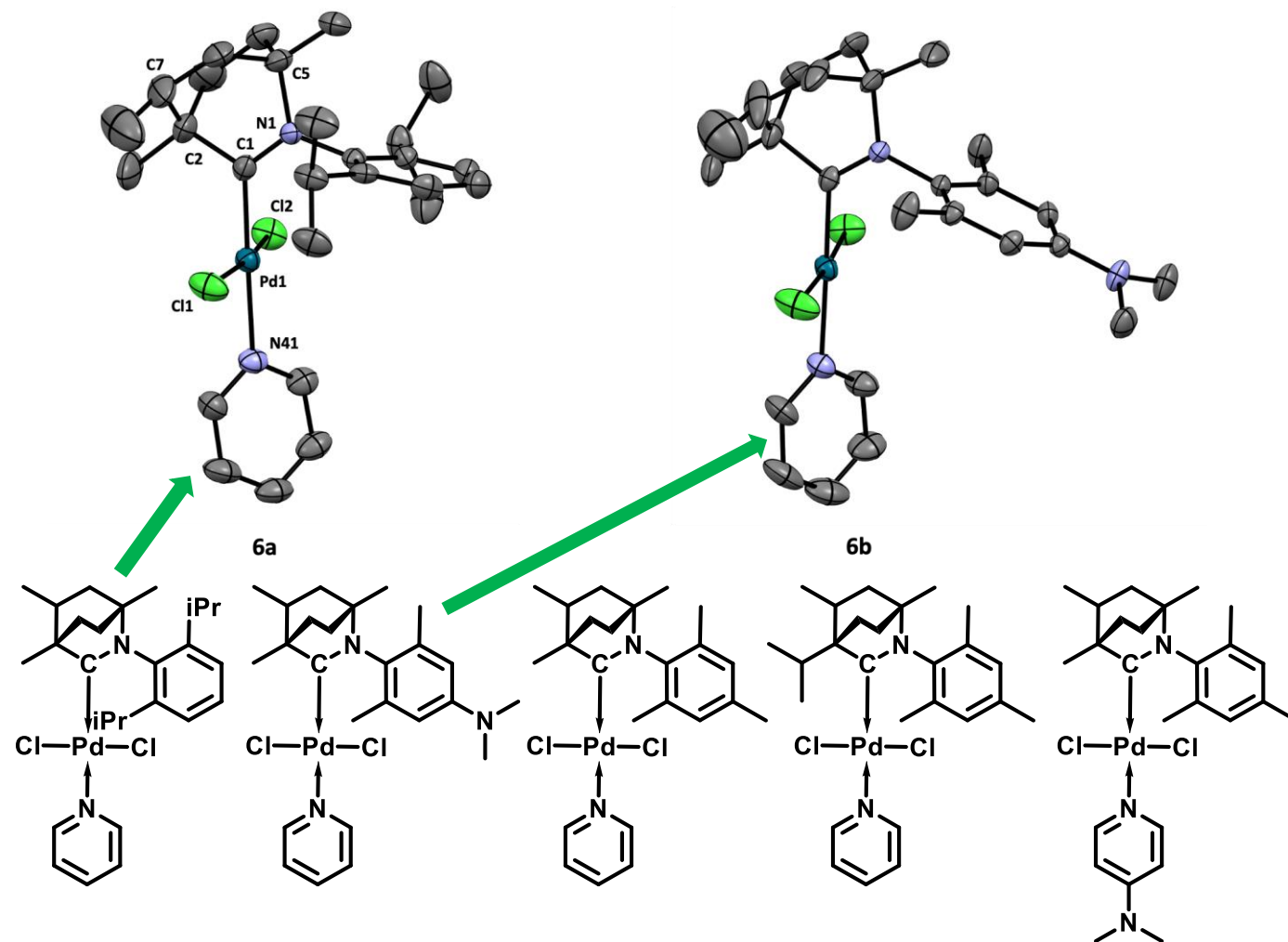
➤ NHC-karbén – piridin komplexek:



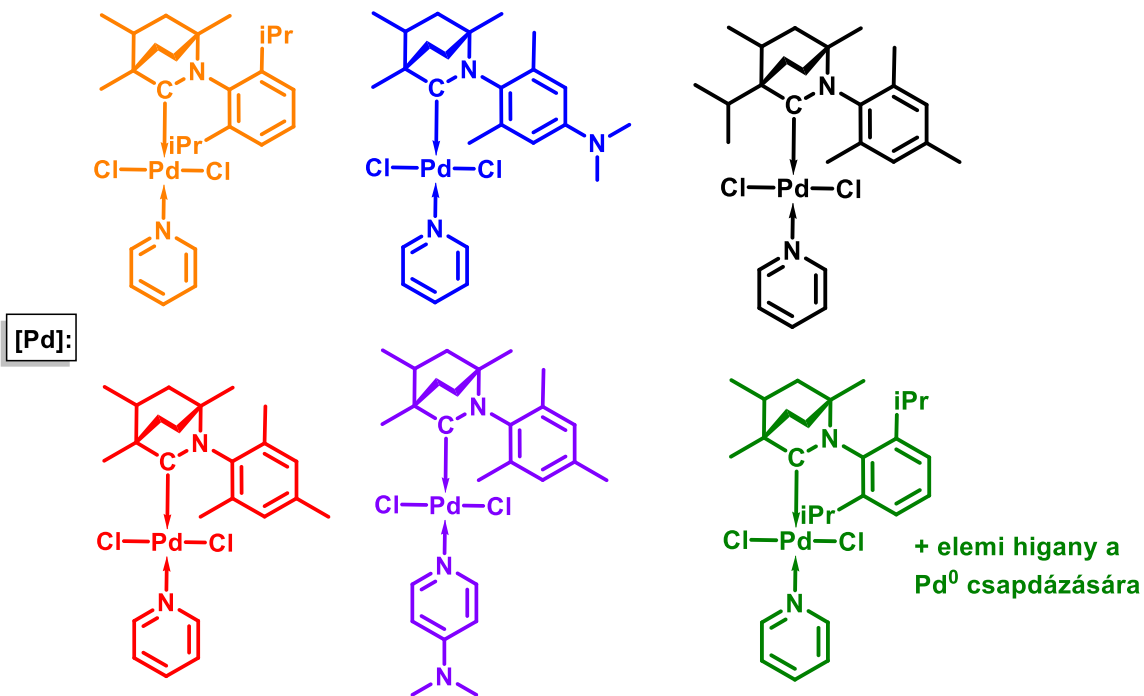
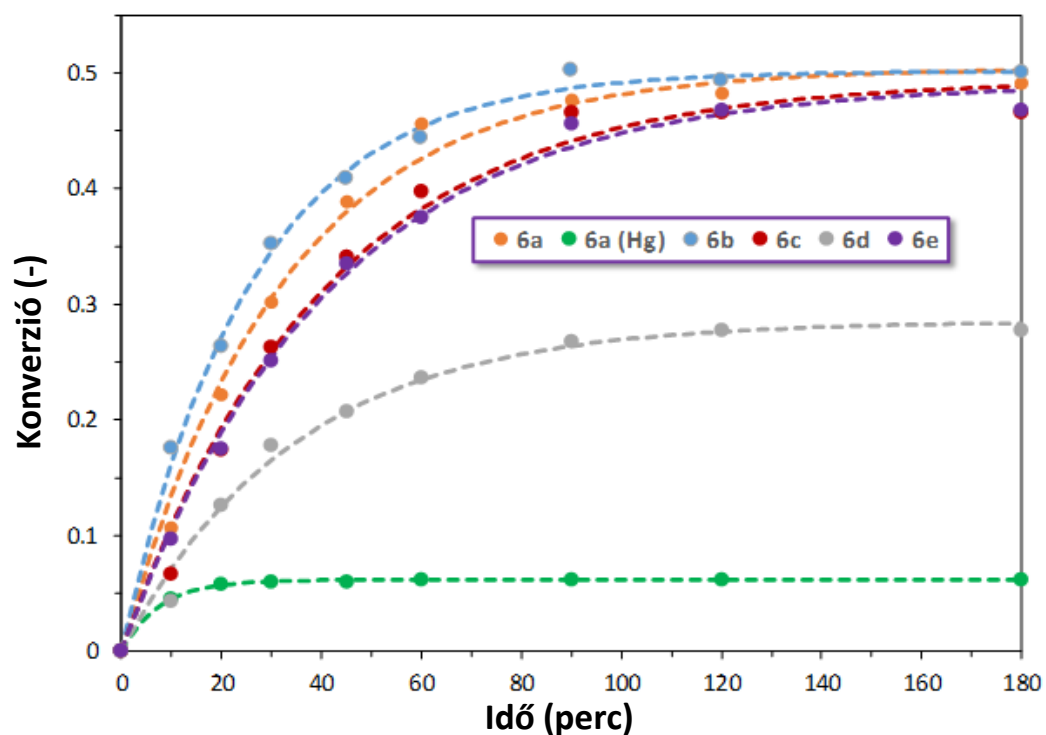
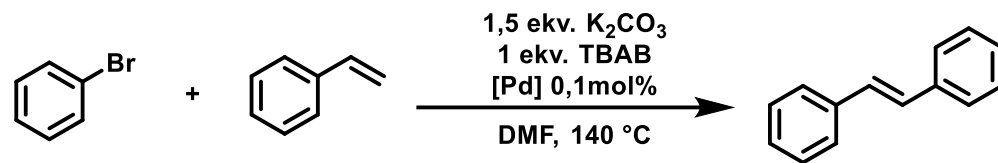
➤ BICAAC-karbén – piridin komplexek
kerülőúton:



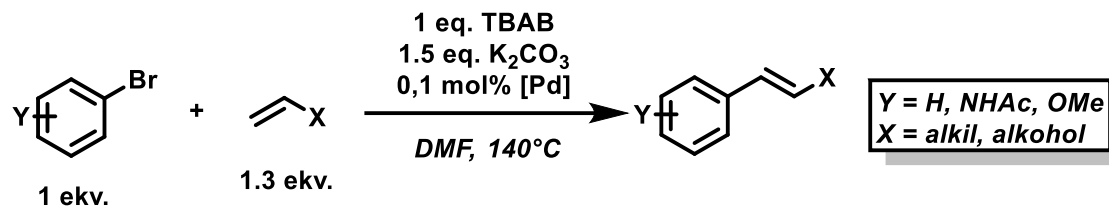
Hattagú, biciklusos BICAAC-Pd-piridin-komplexek: XRD



Hattagú, biciklusos BICAAC-Pd-piridin-komplexek: PEPPSI-típusú prekatalizátorok Heck-reakcióhoz

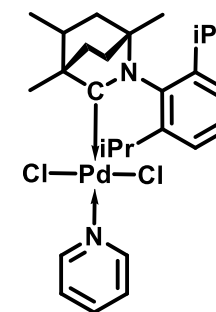


Hattagú, biciklusos BICAAC-Pd-piridin-komplexek: PEPPSI-típusú prekatalizátorok Heck-reakcióhoz

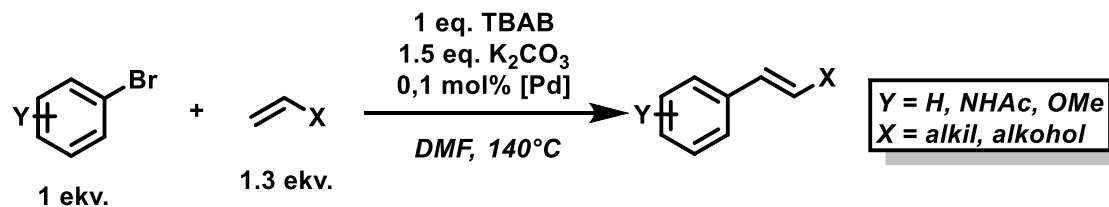


	Aril-halogenid	Olefin	Konverzió [%]
1	brómbenzol	sztírol	100
2	brómbenzol	dodec-1-én	98
3	brómbenzol	oktadec-1-én	100
4	brómbenzol	β -pinén	27
5	brómbenzol	hepta-1,6-dién-4-ol	100
6	brómbenzol	dec-9-én-1-ol	95
7	brómbenzol	dietil-diallil-malonát	63
8	2-brómanizol	sztírol	30
9	4-brómanizol	sztírol	99
10	4-brómacetanilid	sztírol	51

[Pd]:



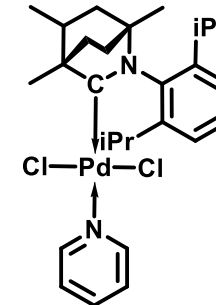
Hattagú, biciklusos BICAAC-Pd-piridin-komplexek: PEPPSI-típusú prekatalizátorok Heck-reakcióhoz

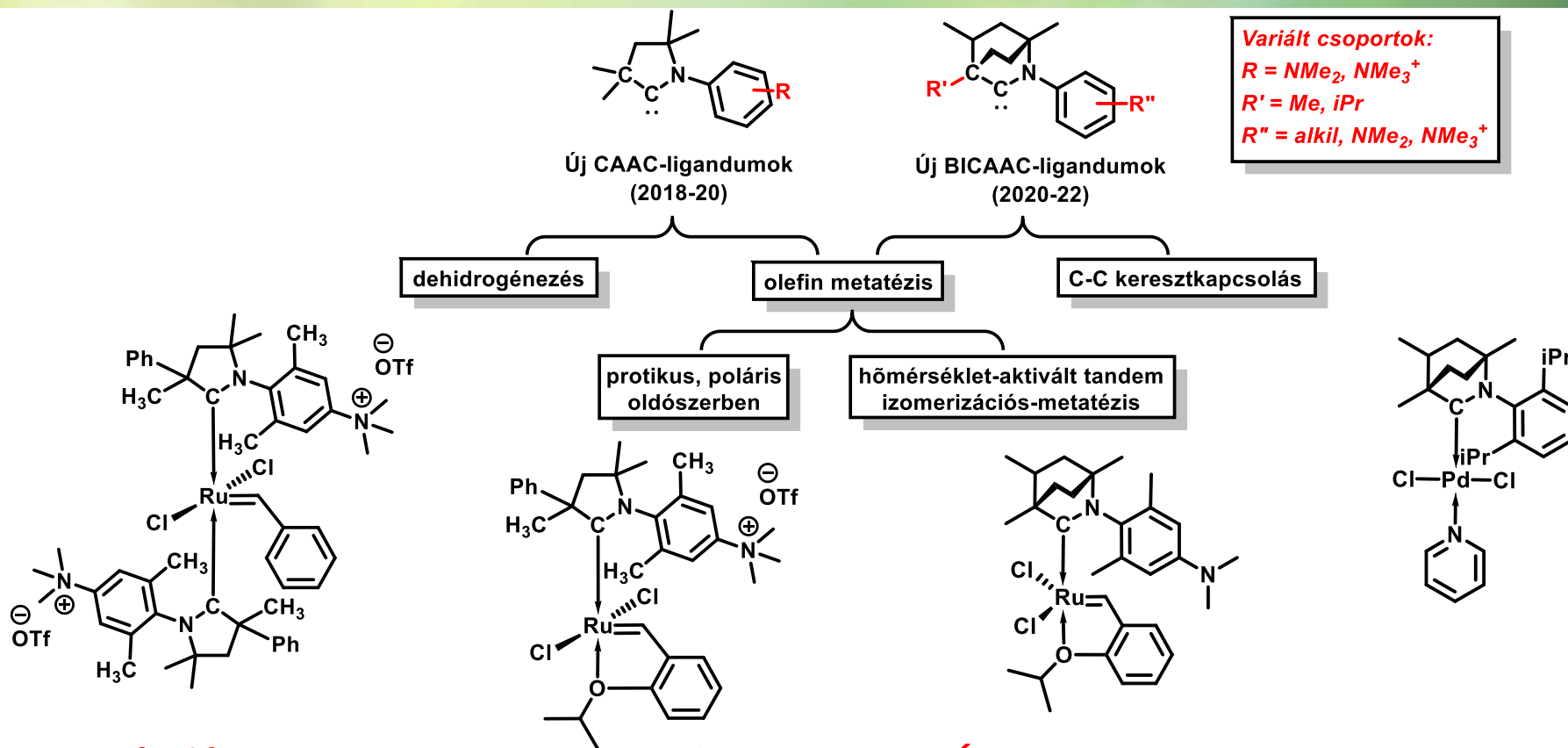


**Sztérikusan
gátolt
szubsztrátok**

	Aril-halogenid	Olefin	Konverzió [%]
1	brómbenzol	sztírol	100
2	brómbenzol	dodec-1-én	98
3	brómbenzol	oktadec-1-én	100
4	brómbenzol	β-pinén	27
5	brómbenzol	hepta-1,6-dién-4-ol	100
6	brómbenzol	dec-9-én-1-ol	95
7	brómbenzol	dietil-diallil-malonát	63
8	2-brómanizol	sztírol	30
9	4-brómanizol	sztírol	99
10	4-brómacetanilid	sztírol	51

[Pd]:





Energiatárolás:
 NH_3BH_3 dehidrogénezése
vizes közegben

Környezetbarát vegyipar:
hatékony olefin metatézis
zöld oldószerekben

Újrahasznosítás:
polimerhulladék
propilénné alakítása

Finomkémia:
hatékony C=C
kapcsolási reakció

Első szerzős cikkek

- ▶ M. Nagyházi, G. Turczel, Á. Balla, G. Szálas, I. Tóth, G. T. Gál, P. Bombicz, P. T. Anastas, R. Tuba: „Towards Sustainable Catalysis – Highly Efficient Olefin Metathesis in Protic Media Using Phase Labelled Cyclic Alkyl Amino Carbene (CAAC) Ruthenium Catalysts”
ChemCatChem **2020**, *12*, 1953–1957.
IF(2020) = 5,69
- ▶ M. Nagyházi, G. Turczel, P. T. Anastas, R. Tuba: „Highly Efficient Ammonia Borane Hydrolytic Dehydrogenation in Neat Water Using Phase-Labeled CAAC-Ru Catalysts”
ACS Sustain. Chem. Eng. **2020**, *8*, 16097–16103.
IF(2020) = 8,20
- ▶ M. Nagyházi, B. Almási, Á. Lukács, A. Bényei, T. Nagy, S. Kéki, R. Tuba: „Synthesis and characterization of novel PEPPSI type bicyclic (alkyl)(amino)carbene (BICAAC)-Pd complexes”
J. Mol. Struct. **2022**, *1256*, 132483.
IF(2020) = 3,20
- ▶ M. Nagyházi, Á. Lukács, G. Turczel, J. Hancsók, J. Valyon, A. Bényei, S. Kéki, R. Tuba „Catalytic Decomposition of Long-Chain Olefins to Propylene via Isomerization Metathesis (ISOMET) Using Latent Bicyclic (Alkyl)(Amino)Carbene (BICAAC)-Ru Olefin Metathesis Catalysts”
Angew. Chemie Int. Ed. **2022**, DOI 10.1002/ANIE.202204413 (elfogadott közlemény)
IF(2020) = 15,34

Társszerzős cikkek

- ▶ Balla Á., Hancsók J., Tomasek Sz., Miskolczi N., Horváth D. Z., Valyon J., Tuba R., Lónyi F., Nagyházi M., Vikár A.:
Benyújtott szabadalom (P2200042)
- ▶ Y. Corre, V. Rysak, M. Nagyházi, D. Kalocsai, X. Trivelli, J. P. Djukic, F. Agbossou-Niedercorn, C. Michon: „One-pot controlled reduction of conjugated amides by sequential double hydrosilylation catalyzed by an iridium(III) metallacycle”
European J. Org. Chem. **2020**, *2020*, 6212–6220. IF(2020) = 3,02
- ▶ A. Mirzaei, G. Turczel, M. Nagyházi, V. Farkas, Á. Balla, H. Dang Vu, R. Tuba: „Cyclative MCRs of Azines and Azinium Salts”
European J. Org. Chem. **2021**, *2021*, 326–356. IF(2020) = 3,02
- ▶ V. Farkas, G. Turczel, J. Deme, A. Domján, L. Trif, A. Mirzaei, D. Vu Hai, M. Nagyházi, S. Kéki, P. Huszthy, R. Tuba: Synthesis and characterization of a pH-responsive mesalazine-polynorbornene supramolecular assembly
Polym. Chem. **2021**, *12*, 2175–2180. IF(2020) = 5,58
- ▶ Nagyházi M., Tuba R., A zöldkémia válaszai az éghajlatváltozásra, **Magyar kémikusok lapja**, **2020**, Klímaváltozás különszám, 20-24. oldal. DOI 10.24364/MKL.2020.13.

Köszönetnyilvánítás

Kutatócsoportunkban dolgozó kollégáim, hallgatóim

- ▶ Tuba Róbert, Turczel Gábor, Balla Áron, Farkas Vajk, Hai Dang Vu
- ▶ Szálas Gábor, Lukács Ádám, Csizmadia Eszter, Almási Balázs, Erdélyi Ádám

Partner kutatócsoportokban dolgozó kollégáim

- ▶ Bényei Attila, Kéki Sándor, Nagy Tibor (DE)
- ▶ Valyon József, Nagy Tibor, Gál Tamás, Bombicz Petra (TTK)
- ▶ Hancsók Jenő, Tóth Imre (PE)
- ▶ Paul T. Anastas (Yale)
- ▶ Huszthy Péter (BME)

*valamint barátaim, oktatóim
részére*

Thank you for your attention!



Öttagú CAAC-Ru-komplexek: NMR

HSQC -15°C-on

