

# Új Ru(II)- és Ir(I)-N-heterociklusos karbén komplexek előállítása és katalitikus alkalmazásai



Dr. MAROZSÁN Natália<sup>1</sup>, OROSZ Krisztina<sup>1</sup>, Dr. HORVÁTH Henrietta<sup>2</sup>,  
Dr. KATHÓ Ágnes<sup>2</sup>, Dr. UDVARDY Antal<sup>1</sup>, Dr. PAPP Gábor<sup>1</sup>, Prof. Dr.  
JOÓ Ferenc<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Debreceni Egyetem, Természettudományi és Technológiai Kar, Kémiai Intézet,  
Fizikai Kémiai Tanszék,

<sup>2</sup>MTA-DE Redoxi- és Homogén Katalitikus Reakciók Mechanizmusa Kutatócsoport,  
Debrecen, 4032 Debrecen, Egyetem tér 1.



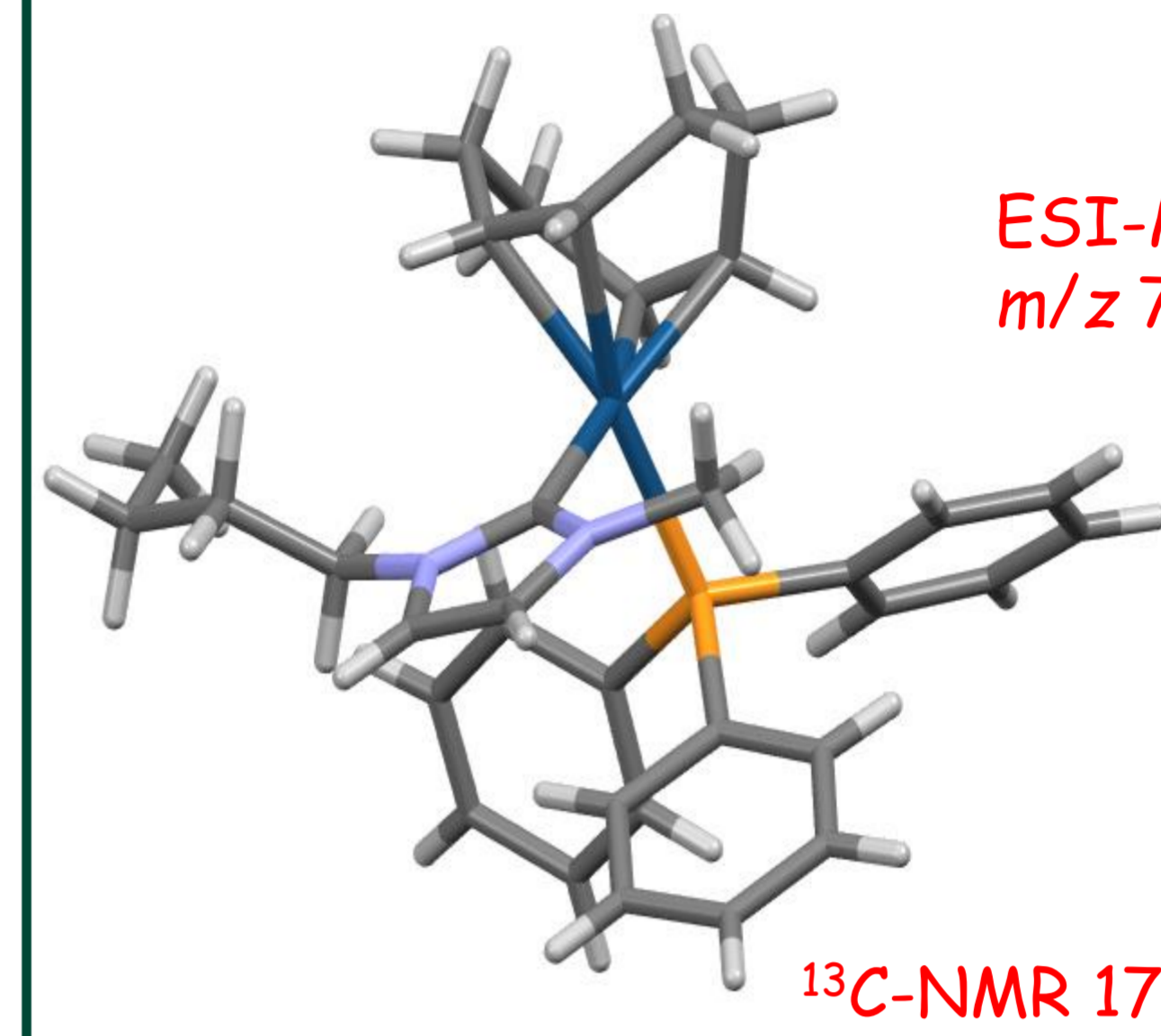
#marozsan.natalia@science.unideb.hu

## Bevezetés

Az optikai tisztaság elengedhetetlen követelmény a királis gyógyszerhatóanyagokkal szemben, hiszen az enantiomereknek eltérő élettani hatásuk lehet. Az ún. dinamikus kinetikus rezolválás egyik lépése a kedvezőtlen enantiomer racemizációja. Ilyen folyamat elősegítésére állítottuk elő a foszfin és karbén ligandumot egyaránt tartalmazó [RuCl(emim)( $\eta^6$ -*p*-cimol)(PR<sub>3</sub>)]Cl komplexeket<sup>1</sup>. Hasonló céllal szintén előállítottuk a komplex Ir(I)- analógját.

[1] N. Marozsán, H. Horváth, É. Kováts, A. Udvardy, A. Erdei, M. Pungel, F. Joó, , Molecular Catalysis, 445, 248-256, 2018

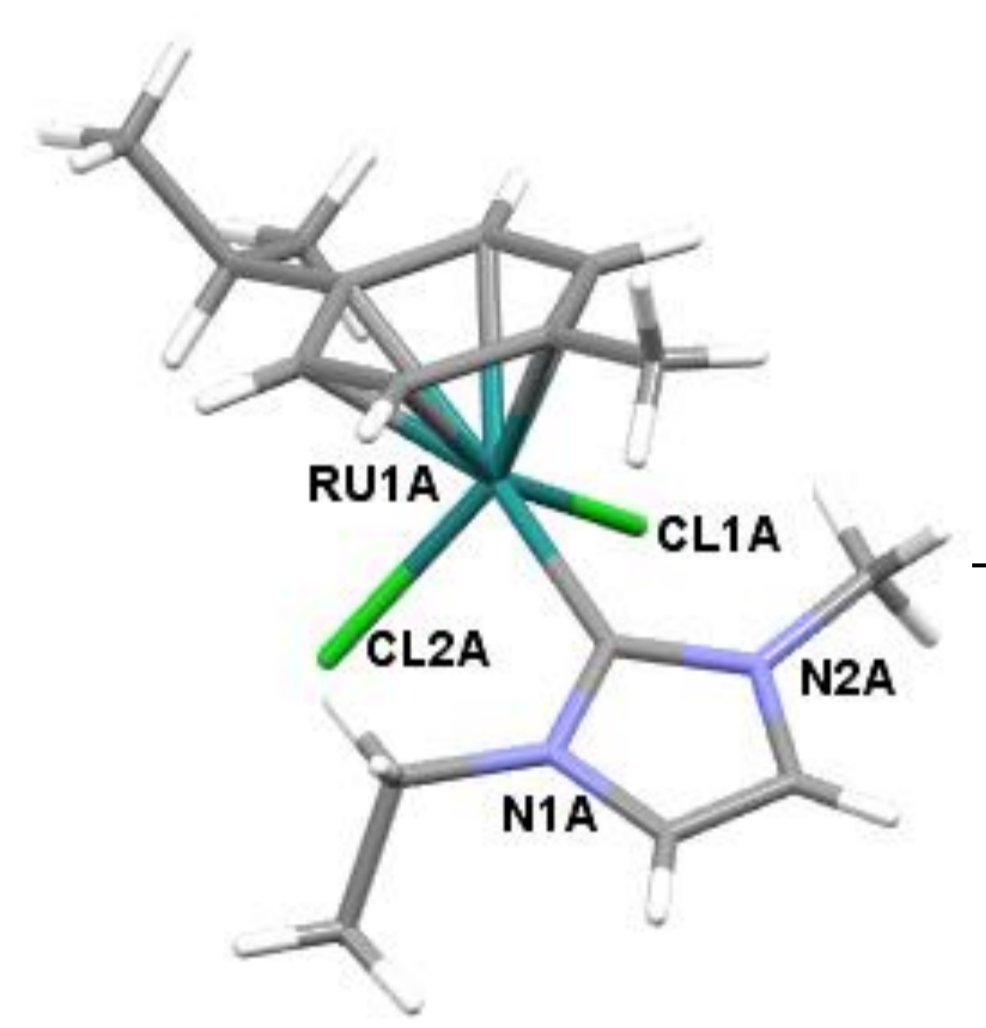
## [Ir(bmim)( $\eta^4$ -cod)(PPh<sub>3</sub>)PF<sub>6</sub>] komplex



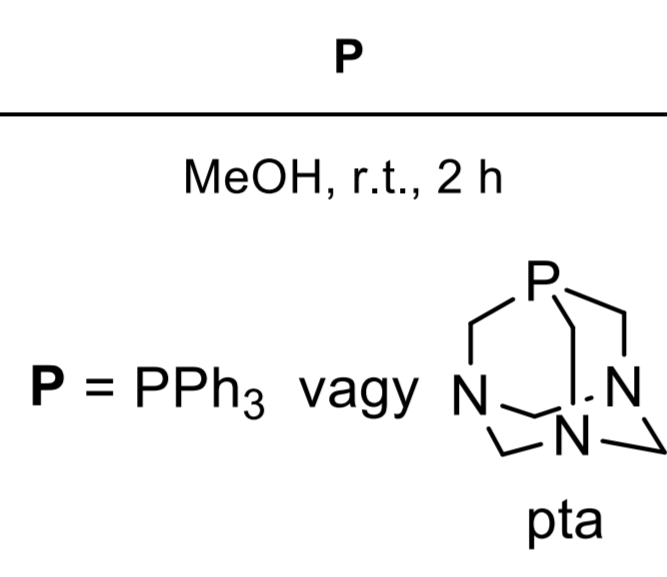
ESI-MS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  
m/z 701,259 ([M]<sup>+</sup>, calc. 701,263)

<sup>13</sup>C-NMR 172,53 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 9,8 Hz NCN)

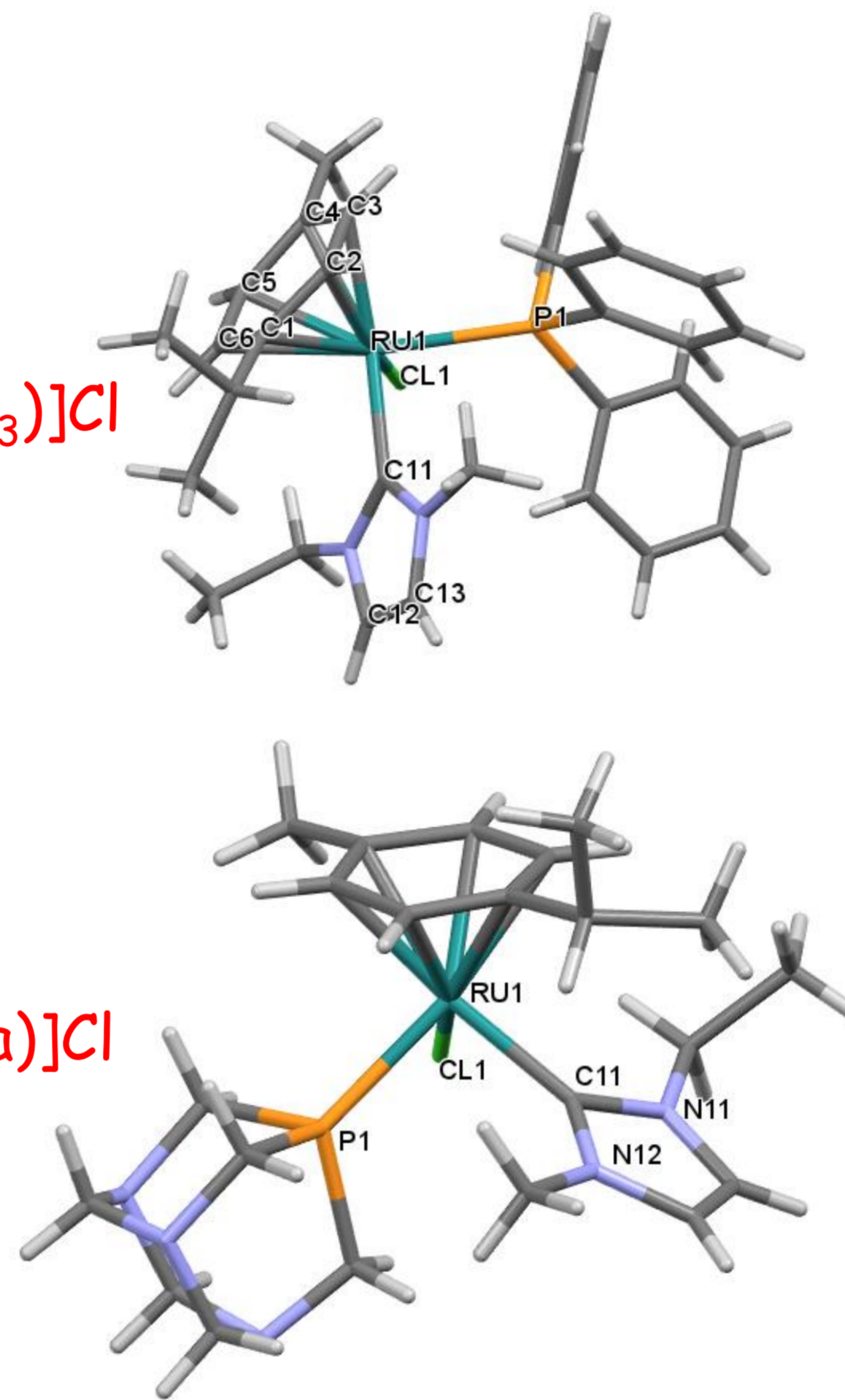
## Ru(II)-N-heterociklusos karbén komplexek



[RuCl(emim)( $\eta^6$ -*p*-cimol)(PPh<sub>3</sub>)]Cl



[RuCl(emim)( $\eta^6$ -*p*-cimol)(pta)]Cl

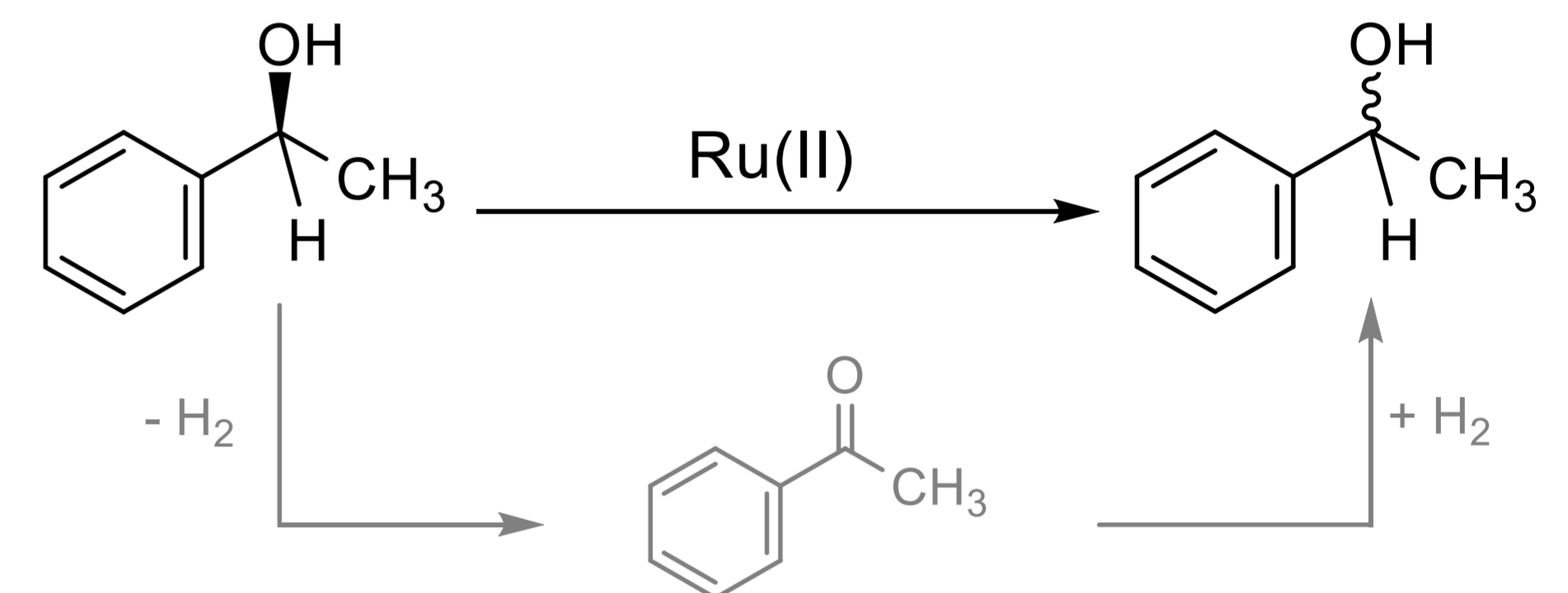


[RuCl<sub>2</sub>(emim)( $\eta^6$ -*p*-cimol)]

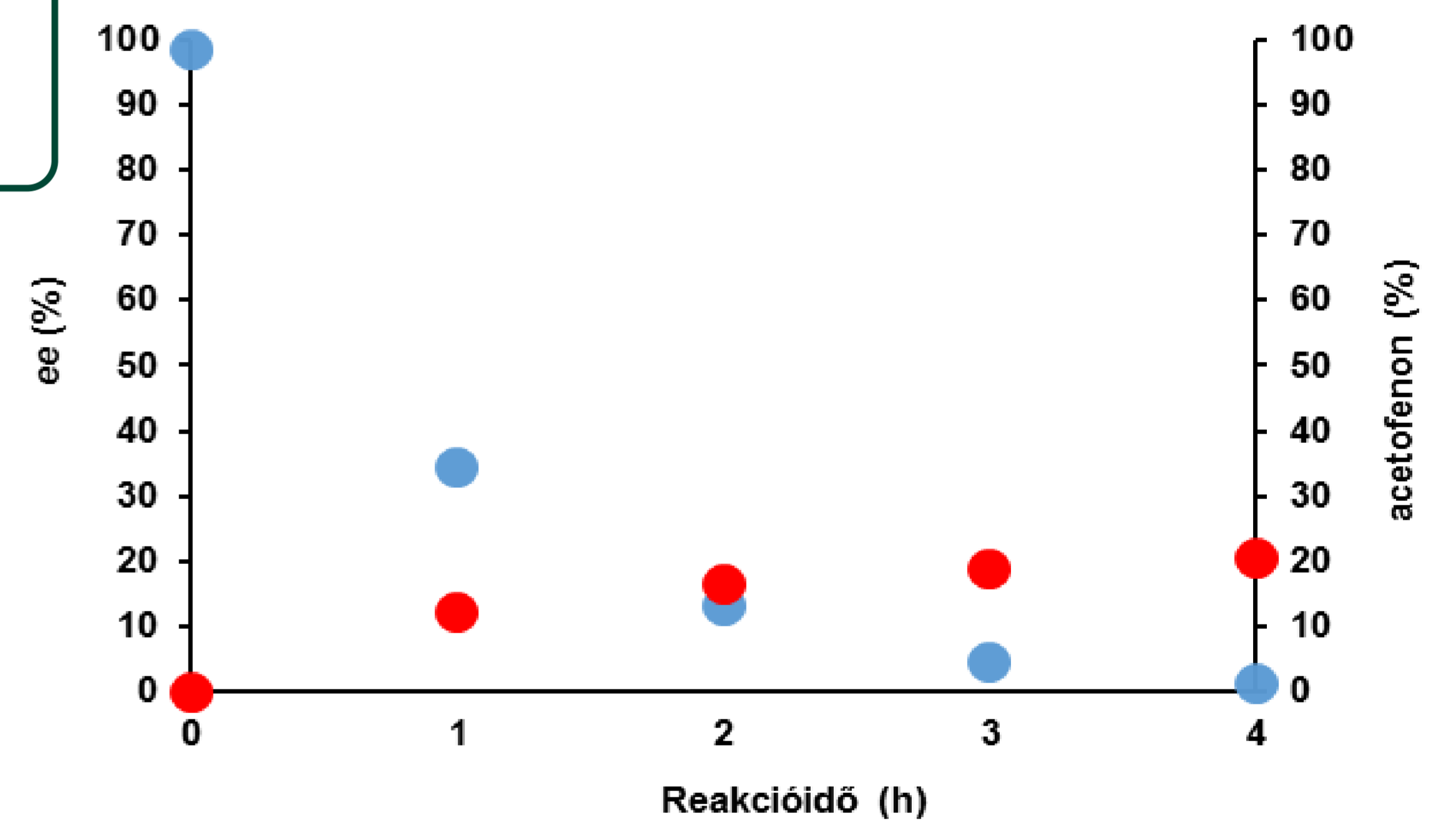
Ru(II)- karbén C : <sup>13</sup>C-NMR 173,8 ppm

Elemanalízis (%). Mért: C, 45,98; H, 5,67; N, 6,69 %;  
C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Ru-ra számolt: C, 46,15; H, 5,81; N, 6,72 %.

## Az (S)-1-feniletanol racemizációja

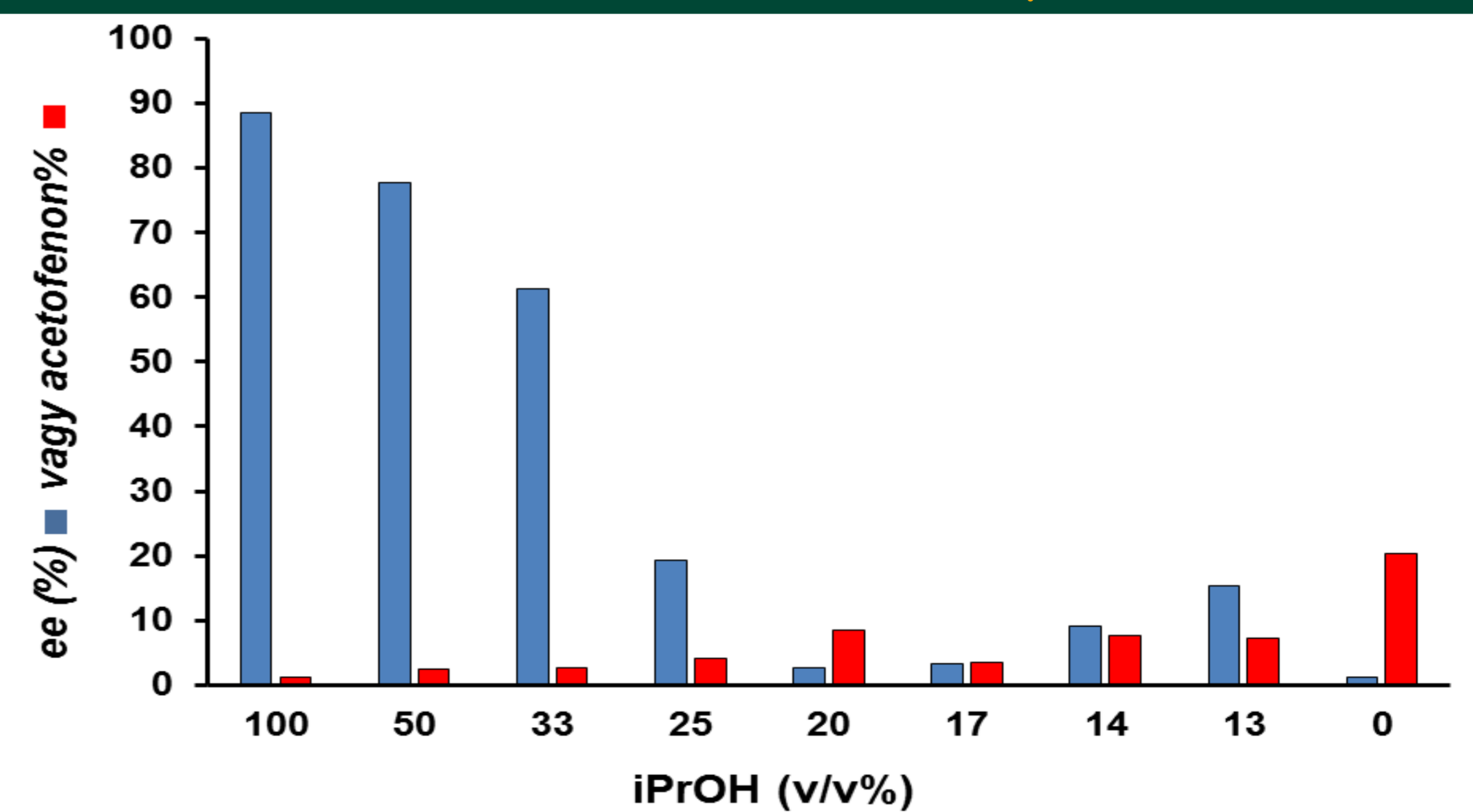


## Az (S)-1-feniletanol (●) racemizációja és a képződő acetofenon (■) mennyisége a reakcióidő függvényében



Reakciókörülmények: c([RuCl<sub>2</sub>(bmim)( $\eta^6$ -*p*-cimol)]) = 0,01 M; c(PPh<sub>3</sub>) = 0,01 M; c((S)-1-feniletanol) = 0,252 M; c(HCOONa) = 0,1 M; oldószer = 2 ml toluol; T = 95 °C.

## Az oldószer összetételének hatása az (S)-1-feniletanol racemizációjára és az ezt kísérő acetofenon képződésére



Reakciókörülmények: c([RuCl<sub>2</sub>(bmim)( $\eta^6$ -*p*-cimol)]) = 0,01 M; c(PPh<sub>3</sub>) = 0,01 M; c((S)-1-feniletanol) = 0,252 M; c(HCOONa) = 0,1 M; oldószer = 2 ml; t = 4 óra; T = 95 °C.

## Ru(II)-(NHC) komplexek katalitikus aktivitása az (S)-1-feniletanol racemizációjában<sup>a</sup>

Katalizátor	Hozzáadott ligandum	ee. (%)	Acetofenon (%)
1	nincs	99,9	0
2	[{RuCl <sub>2</sub> ( $\eta^6$ - <i>p</i> -cimol)} <sub>2</sub> ] 1	96,5	4,9
3	[{RuCl <sub>2</sub> ( $\eta^6$ - <i>p</i> -cimol)} <sub>2</sub> ] 1	77,6	9,5
4	[{RuCl <sub>2</sub> ( $\eta^6$ - <i>p</i> -cimol)} <sub>2</sub> ] 1	52,7	8,4
5	[{RuCl <sub>2</sub> ( $\eta^6$ - <i>p</i> -cimol)} <sub>2</sub> ] 1	53,3	17,5
6	[{RuCl <sub>2</sub> ( $\eta^6$ - <i>p</i> -cimol)} <sub>2</sub> ] 1	4,1	20,6
7	[RuCl <sub>2</sub> (bmim)( $\eta^6$ - <i>p</i> -cimol)] 3	18,5	16,0
8	[RuCl <sub>2</sub> (bmim)( $\eta^6$ - <i>p</i> -cimol)] 3	1,3	20,4
9	[RuCl <sub>2</sub> (bmim)( $\eta^6$ - <i>p</i> -cimol)] 3	3,4	3,5 <sup>b</sup>
10	[RuCl <sub>2</sub> ( $\eta^6$ - <i>p</i> -cimol)(pta)]	89,1	4,6 <sup>c</sup>
11	[RuCl <sub>2</sub> (bmim)( $\eta^6$ - <i>p</i> -cimol)] 3	84,3	3,7 <sup>c</sup>
12	[RuCl <sub>2</sub> (emim)( $\eta^6$ - <i>p</i> -cimol)] 4	24,7	9,7 <sup>d</sup>
13	[RuCl <sub>2</sub> (emim)( $\eta^6$ - <i>p</i> -cimol)] 4	47,1	2,4 <sup>b</sup>
14	[RuCl(emim)( $\eta^6$ - <i>p</i> -cimol)(PPh <sub>3</sub> )]Cl 7	28,7	5,3 <sup>b</sup>
15	[RuCl(emim)( $\eta^6$ - <i>p</i> -cimol)(pta)]Cl 8	20,5	4,8 <sup>b</sup>
16	[RuCl <sub>2</sub> (bmim)( $\eta^6$ -benzol)] 5	78,4	2,1 <sup>e</sup>
17	[RuCl <sub>2</sub> (emim)( $\eta^6$ -benzol)] 6	84,7	1,6 <sup>e</sup>

Reakciókörülmények: <sup>a</sup>c(katalizátor) = 0,01 M; c(ligandum) = 0,01 M; c((S)-1-feniletanol) = 0,252 M; c(HCOONa) = 0,1 M; oldószer = 2 ml toluol; t = 4 óra; T=95 °C; <sup>b</sup>oldószer=toluol:izopropanol = 5:1; <sup>c</sup>oldószer=1 ml toluol + 1 ml H<sub>2</sub>O; <sup>d</sup>oldószer=2 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; <sup>e</sup>oldószer=1 ml H<sub>2</sub>O + 1 ml (toluol:izopropanol = 5:1). IMes.HCl=(1,3-bisz(2,4,6-trimetilfenil)imidazólium klorid), SIMes.HCl= (1,3-bisz(2,4,6-trimetilfenil)imidazolinium klorid).

## Összefoglalás

- ✓ Sikeresen előállítottunk és jellemeztünk új, vegyes ligandumú [RuCl(NHC)( $\eta^6$ -*p*-cimol)(PR<sub>3</sub>)]Cl összetételű komplexeket.
- ✓ Az új, félszendvics típusú (arén)Ru(II)-NHC és (arén)Ru(II)-NHC-foszfin típusú komplexek katalitikus aktivitását megvizsgáltuk az (S)-1-feniletanol racemizációs reakciójában (tervezük az Ir(I)-komplexet is) és megállapítottuk, hogy ezek a komplexek aktív katalizátorai optikailag tiszta szekunder alkoholok racemizációjának.

## Köszönetnyilvánítás:

A kutatás a GINOP-2.3.2-15-2016-00008 és a GINOP-2.3.3-15-2016-00004 számú projekt keretében, az Európai Unió támogatásával, az Európai Regionális Fejlesztési Alap társfinanszírozásával valósult meg. A szerzők köszönik a támogatást a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs alaptól (NKFI-FK128333) is és az Innovációs és Technológiai Minisztérium ED\_18-1-2019-0028, Járóipari fejlesztési programjának is.



European Union  
European Regional  
Development Fund



INVESTING IN YOUR FUTURE