

# Új utak a homogén katalízisben

JOÓ Ferenc<sup>a,b,\*</sup>

<sup>a</sup>Debreceni Egyetem, Fizikai Kémiai Tanszék, Egyetem tér 1, 4010 Debrecen

<sup>b</sup>MTA-DE Homogén Katalízis Kutatócsoport, Egyetem tér 1, 4010 Debrecen

## 1. Bevezetés

A homogén katalízis jelentősége számottevően megnövekedett az utóbbi időben. Továbbra is igaz, hogy az ipari katalitikus folyamatok túlnyomó többségében heterogén katalizátorokat használnak, ugyanakkor több homogénkatalitikus eljárás<sup>1</sup> is az ipari termelés részévé vált. A kémiai kutatás egyre gyakrabban használ oldható katalizátorokat olyan folyamatokban, mint például a hidrogénezés,<sup>2</sup> hidrogén átvitel vagy éppen a szén-szén kapcsolás, különösen akkor, ha nagyfokú szelektivitást kell elérni.

A homogén katalízis szerepének felértékelődését természetesen a kémia egészének, ezen belül elsősorban a fémorganikus kémiának az a rendkívül gyors fejlődése vetette meg, amely a katalizátorokra vonatkozó ismereteink és a használt szintetikus és analitikai módszerek, eljárások körének szinte követhetetlen bővülését hozta magával. Itt mindössze három olyan területet emelek ki, melyeken az elmúlt években munkatársaimmal magam is végeztem kutatásokat.

- Széles körben elterjedt az új (vagy új szerepben alkalmazott) un. alternatív oldószerek (víz, ionfolyadékok, fluoros oldószerek, szuperkritikus fluidumok) használata.
- Rendkívül nagy számban szintetizáltak új, hatékony oldható katalizátorokat, több esetben került sor már ismert katalizátorok alkalmazására új szerepben.
- A számítástechnika teljes potenciáljával jelen van a katalizátorok tervezésében és a katalitikus reakciók mechanizmusának vizsgálatában.

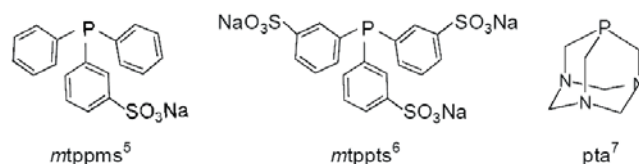
Miért is kell új utakat keresni a homogén katalízisben? Kézenfekvő, hogy a rendszerint igen drága katalizátorok aktivitását és szelektivitását a lehetőségek határáig szeretnénk növelni. Ezzel párhuzamosan egyre nagyobb jelentőséget kap az olyan megújuló vagy bőségesen rendelkezésre álló nyersanyagok felhasználása, mint amilyenek a szénhidrátok vagy éppen a szén-dioxid. A zöld kémia és kémiai technológia új szintézismódszereket, új reakcióközegeket, nem utolsósorban pedig biztonságosabb eljárásokat igényel. Kutatásainkkal ezekhez a törekvésekhez kívántunk hozzájárulni, amint azt a következő példák is szemléltetik.

## 2. A vizes közegű fémorganikus katalízis alkalmazásai

A vizes közeg alkalmazása a fémorganikus kémiában kissé szokatlannak tűnhet ugyan, mára azonban bebizonyosodott,

\*Tel.: 36 52 512 900; fax: 36 52 512 915; e-mail: fjoo@delfin.unideb.hu. Joó Ferenc az MTA rendes tagja 2007. október 9.-én elhangzott székfoglaló előadásának rövidített változata.

hogy számos esetben e téren is a víz a legalkalmasabb oldószere.<sup>3,4</sup> Különösen igaz ez akkor, ha két, egymással nem elegyedő oldószert használunk (un. vizes-szerves kétfázisú katalízis). A vizet egyedi sajátosságai u.m. a nagy polaritás, erős hidrogén-hidak képzése, viszonylag magas forráspont, stb. egyrészt a poláris anyagok jó oldószerevé teszik, másrészt ugyanezen sajátosságok befolyásolják a vizes oldatokban lejátszódó reakciók mechanizmusát. A vízesszerves kétfázisú katalízisben a katalizátort leggyakrabban a vizes fázis, az átalakítandó szubsztrátumot és a képződő terméket pedig a szerves fázis tartalmazza. A két fázis elválasztásával a termék könnyen kinyerhető, a katalizátor pedig ismételtelen felhasználható. A fémorganikus katalizátorok vízoldhatóságát általában vízoldható ligandumok alkalmazásával érhetjük el; néhány jól ismert vízoldható tercier foszfán mutat az 1. ábra.

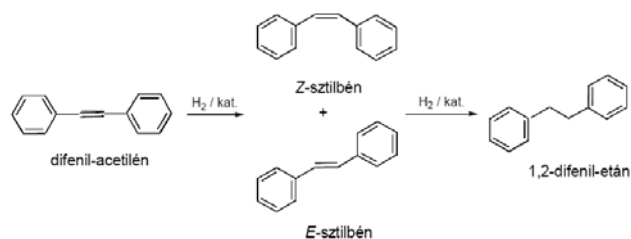


1. Ábra. Vízoldható tercier foszfánok

A vizes közegű fémorganikus katalízisben alkalmazott ligandumok száma igen nagy,<sup>3,8</sup> köztük a foszfánok mellett sok N-, O- és C-donor ligandumot is találunk.

### 2.1. Alkinek kétfázisú hidrogénezése

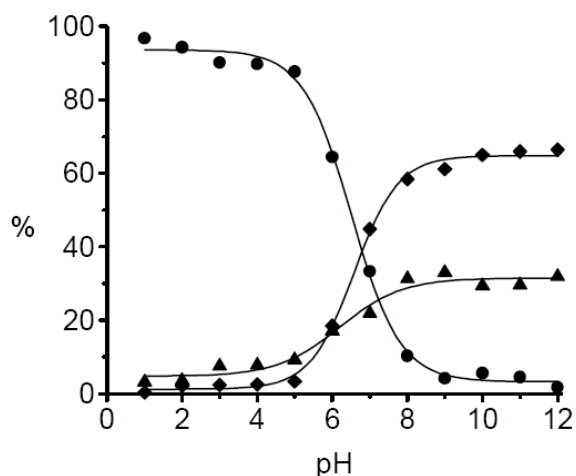
Vizes-szerves kétfázisú rendszerben [ $\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2$ ] komplexszel ligandum (mtppps) felesleg alkalmazásával hidrogénezünk különféle alkineket.<sup>9</sup> Azt tapasztaltuk, hogy fenil-acetilén esetében kizárólag sztirol képződött, azaz a reakció 100 %-os szelektivitással játszódott le. Difenilacetilén hidrogénezésekor (2. ábra) a vizes fázis



2. Ábra. Difenil-acetilén hidrogénezése.

pH-ja jelentősen befolyásolta a szelektivitást (3. ábra). Savas közegben gyakorlatilag csak sztiilbének képződtek,

közülük a Z-sztilbénre nézve a szelektivitás elérte a 90 %-ot. Ezzel szemben ha a vizes fázis pH-ja semleges vagy lúgos volt, akkor az E-sztilbén mellett a Z-izomer alig volt megfigyelhető. Ilyenkor azonban igen jelentős mértékben lejátszódott a difeniletánra történő teljes hidrogénezés is.

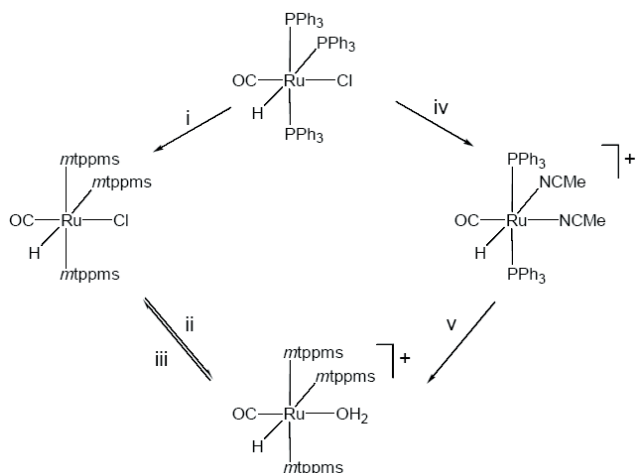


3. Ábra. Difenil-acetilén kétfázisú hidrogénezésének termékeloszlása a vizes közeg pH-ja függvényében. Z-sztilbén -●-; E-sztilbén -▲-; 1,2-difenil-etán -◆-.

Ez a reakció azt is jól példázza, hogy a vizes-szerves kétfázisú fémorganikus katalízisben a vizes közeg pH-jának döntő hatása lehet a lejátszódó reakciók sebességére és a szelektivitásra. A konkrét esetben azt a hatás elméleti úton is értelmeztük,<sup>10</sup> ennek részletezése azonban meghaladja ezen írás kereteit.

## 2.2. A vizes közeg hatása a $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtppps})_3]$ disszociációs egyensúlyaira

A irodalomból ismert, hogy a  $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  jó katalizátora aldehidek és ketonok hidrogénezésének. A katalízis előfeltétele egy  $\text{PPh}_3$  ligandum disszociációja,

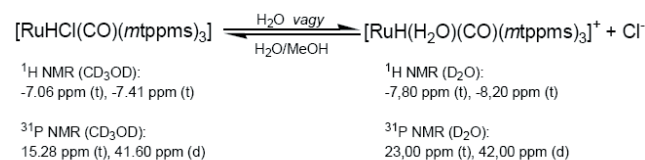


4. Ábra.  $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtppps})_3]$  és  $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{H}_2\text{O})(\text{mtppps})_3]^+$  szintézise. i)  $\text{mtppps}$ ,  $\text{CHCl}_3:\text{THF}=1:1$ ; ii)  $\text{H}_2\text{O}$ ; iii)  $\text{NaCl}$ ; iv)  $\text{MeCN}$ , reflux; v)  $\text{mtppps}$ ,  $\text{CHCl}_3:\text{THF}=1:1$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ .

aminek révén szabad koordinációs hely válik elérhetővé a szubsztrátum koordinálódása számára. Vizes-szerves

kétfázisú katalitikus hidrogénezés céljával jó hozamú szintézisutat dolgoztunk ki<sup>11</sup> e komplex vízdoldható analógja,  $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtppps})_3]$  előállítására egyszerű ligandumcserével (4. ábra, i).

A komplex vizes oldatának  $^1\text{H}$ - és  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumai egyértelműen azt mutatták, hogy ilyen közegben nem a foszfán, hanem a klorid ligandum disszociációja játszódik le, kationos  $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{H}_2\text{O})(\text{mtppps})_3]^+$  képződésével (5. ábra).



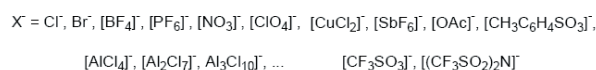
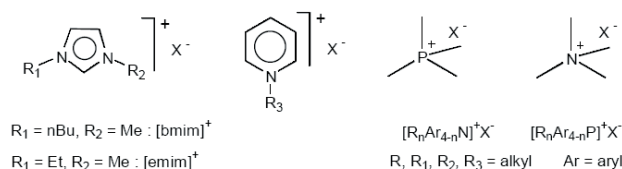
5. Ábra. A  $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtppps})_3]$  disszociációja vízben.

Vizes oldatban a disszociáció már szobahőmérsékleten is csaknem teljes. Különböző klorid-koncentrációknál felvett  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumok alapján meghatároztuk  $K_d$  értékét, ami  $9,8 \cdot 10^{-2}$ -nak adódott. Független úton is előállítottuk a  $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{H}_2\text{O})(\text{mtppps})_3]^+$  kationos komplexet (4. ábra, iv és v), ami klorid hozzáadására a semleges  $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtppps})_3]$  komplexszé alakul, megfelelően a várakozásnak (4. ábra, iii).

Mindezek a megfigyelések egyértelműen felhívják a figyelmet arra, hogy amikor a fémorganikus katalízisben vizet használunk oldószerként, nem egyszerűen az történik, hogy az egyik oldószert egy másikkal helyettesítjük. A halogenid ligandum disszociációjának hajtóereje a képződő ionos termékek nagy hidratációs energiája, ami ezt a folyamatot kedvezményezteté teszi egy foszfán ligandum disszociációjával szemben. Az igen kifejezett pH-hatás (amit más folyamatokban is megfigyeltünk)<sup>12,13</sup> pedig rendszerint abból adódik, hogy a különböző pH-kon eltérő összetételű és katalitikus tulajdonságú fémkomplexek<sup>14</sup> alakulnak ki.

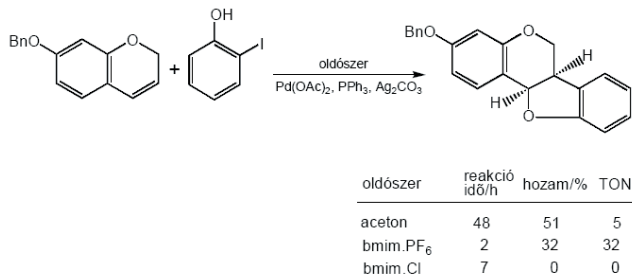
## 3. Ionfolyadékok a homogén katalízisben

Az ionfolyadékok tulajdonképpen alacsony olvadáspontú (<100 °C) sók olvadáékai. Leggyakoribb képviselőik az imidazólium-, piridínium-, foszfónium- és ammónium-sók közül kerülnek ki (6. ábra), azonban a kereskedelemben is kapható ionfolyadékok köre ma már rendkívül tág. Egyre fokozottabb alkalmazást nyernek<sup>15</sup> a homogén ill. kétfázisú katalízisben is.



6. Ábra. Tipikus ionfolyadékok.

Saját vizsgálataink<sup>16,17</sup> közül egy Heck-oxiarilezési reakciót mutatok be (7. ábra). A megfelelő pterokarpán származék képződése<sup>16</sup> lényegesen gyorsabban zajlott le az 1-butil-3-metilimidazólium hexafluorofoszfát ionfolyadékban, mint acetonban. Figyelemre méltó, hogy ugyanezen kation klór sóját alkalmazva oldószerként a reakció hosszabb idő alatt sem ment végbe. A kereskedelmi vagy házilag előállított ionfolyadékok gyakran tartalmaznak klór szennyezést, és ez az eredmény arra is figyelmeztet, hogy a klór nem tekinthető ártatlan komponensnek.



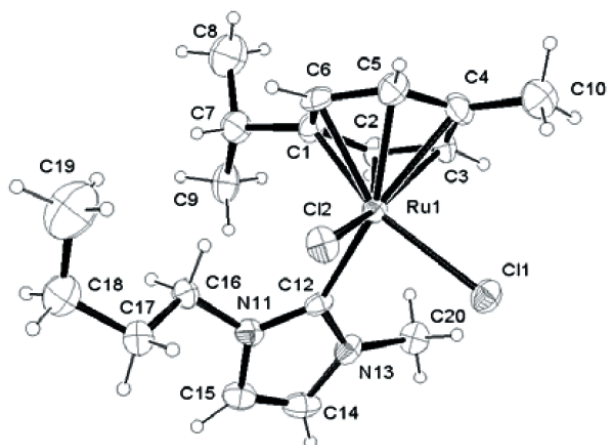
7. Ábra. Heck-oxiarilezés ionfolyadékban.

#### 4. Vízoldható N-heterociklusos karbén komplexek a homogén és kétfázisú katalízisben

A fémorganikus homogén katalízis legtöbbet vizsgált és alkalmazott katalizátorai túlnyomó többségükben foszfán ligandumot tartalmaztak. Köszönhető ez –más okok mellett– annak, hogy a szubsztituensek változtatásával már a legegyszerűbb PR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub> összetétel esetén is rendkívül finoman lehet “hangolni” a katalizátorok tulajdonságait. Ugyanakkor a foszfánok többsége könnyen oxidálódik, ami a katalizátorok stabilitását csökkenti.

Az utóbbi évtizedben az érdeklődés körébe kerültek az Nheterociklusos karbének (NHC) fémkomplexei. Ezek gyakran stabilisabbak, mint a foszfánkomplexek és számos folyamatban (mint pl. a C-C kapcsolási reakciók) nagyobb aktivitást, esetenként jobb szelektivitást mutatnak.

Ilyen irányú saját vizsgálataink<sup>18</sup> egy részét az 1-butil-3-metilimidazólium sók felhasználásával szintetizált Ru komplexekkel végeztük. A [RuCl<sub>2</sub>(bmim)(η<sup>6</sup>-*p*-cimol)] komplex (bmim = 1-butil-3-metil-imidazol-2-ildén, *p*-cimol = *p*-izopropil-toluol) szerkezetét a 8. ábra mutatja.

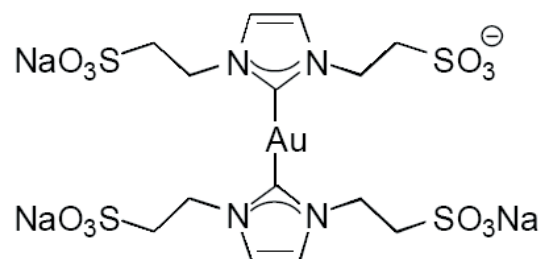


8. Ábra. Az [RuCl<sub>2</sub>(bmim)(C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>)] N-heterociklusos karbénkomplex.

Kimutattuk, hogy vizes oldatban a komplex klóridot veszít és [RuCl(H<sub>2</sub>O)(bmim)(η<sup>6</sup>-*p*-cimol)]<sup>+</sup> és [Ru(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(bmim)(η<sup>6</sup>-*p*-cimol)]<sup>2+</sup> jön létre. Utóbbi akvakomplexek lúgos közegben deprotonálódnak, ami [RuCl(OH)(bmim)(η<sup>6</sup>-*p*-cimol)] és [Ru(OH)<sub>2</sub>(bmim)(η<sup>6</sup>-*p*-cimol)] képződéséhez vezet. pH-potenciometriás mérésekkel meghatároztuk az egyes komplexek eloszlását a pH függvényében. Előállítottuk a [RuCl(bmim)(pta)(η<sup>6</sup>-*p*-cimol)]<sup>+</sup> és [Ru(H<sub>2</sub>O)(bmim)(pta)(η<sup>6</sup>-*p*-cimol)]<sup>2+</sup> származékokat is.

A [RuCl<sub>2</sub>(bmim)(η<sup>6</sup>-*p*-cimol)] és pta-származékai hatékony katalizátornak bizonyultak alkének, ketonok és aldehidek hidrogénezésében.<sup>18</sup> Ugyancsak jó katalitikus aktivitást mutattak allilalkoholok redox izomerizációjában aldehidekké ill. ketonokká. A pH-metriás mérések eredményeivel összhangban e reakciók sebességét a vizes fázis pH-ja nagyban befolyásolta.<sup>19,20</sup> Hasonló módon számos vízoldható Rh(I)- és Ir(I)-NHC-komplexet is szintetizáltunk és vizsgáltuk azok aktivitását hidrogénezési, hidrogén átviteli és redox izomerizációs folyamatokban.

Az arany komplexeiről az utóbbi évtizedben kimutatták, hogy –szemben a korábbi vélekedéssel– kiváló katalitikus tulajdonságokat mutatnak. Saját vizsgálataink során eljárást dolgoztunk ki új vízoldható Au(I)-N-heterociklusos karbénkomplexek szintézisére; közülük mutat be egyet a 9. ábra.



9. Ábra. Egy vízoldható Au(I)-N-heterociklusos karbénkomplex.

Az új Au(I)-NHC komplexek jó katalizátornak bizonyultak alkének Markovnyikov-típusú hidratálásába. Így pl. a *p*-etinil-metoxibenzol → *p*-metoxi-acetofenon reakcióban a maximális katalitikus frekvencia (TOF = mol átalakult szubsztrátum/mol katalizátor\*óra) értéke 400 h<sup>-1</sup>-nek adódott.

#### 5. Heterogénizált komplex katalizátorok vizsgálata

Az oldható katalizátorok gyakorlati alkalmazásának határt szab az, hogy a termékegyéből nehezen nyerhetők vissza. Ezen sok esetben segít a két fázisú rendszerek alkalmazása. Egy másik lehetőség az oldható katalizátorok megkötése szilárd hordozókon.

Az általunk vizsgált, többnyire ionos katalizátorokat, így pl. a [{RuCl<sub>2</sub>(*m*tppps)<sub>2</sub>}]<sup>-</sup> komplexet anioncserélők<sup>21</sup> felületén kötöttük meg. A [RuCl<sub>2</sub>(bmim)(η<sup>6</sup>-*p*-cimol)] N-heterociklusos karbénkomplex esetén pedig az un. heteropolisavas megkötést<sup>22,23</sup> alkalmaztuk. Az így nyert katalizátorokat szuszpenzióban<sup>22,23</sup> továbbá az H-Cube<sup>TM</sup> mikrofluidikai rendszerű áramlásos hidrogénező reaktorban<sup>21</sup> vizsgáltuk. Általánosságban elmondható,

hogyan rögzített katalizátorok megőrizték aktivitásukat és szelektivitásukat (pl. difenil-acetilén hidrogénezésében), könnyen visszanyerhetők ill. az áramlásos reaktorban hosszabb időn át stabilan alkalmazhatók voltak.

## 6. A számítási kémia alkalmazása homogénkatalitikus folyamatok mechanizmusának vizsgálatában

Az elméleti kémiai számítások ma már nélkülözhetetlenek a katalízis kutatásban is. A reakciók mechanizmusának finom részletei sok esetben nem vizsgálhatók kísérletes módszerekkel, a számítási kémia azonban ilyenkor is hasznosan alkalmazható.

E vizsgálataink körében felderítettük annak okát, hogy miért függ nagyon erősen a telítetlen aldehidek (pl. fahéjaldehid) vizes közegben,  $[\{RuCl_2(mtppps)_2\}]$  katalizátorral végzett hidrogénezésének szelektivitása a vizes fázis pH-jától,<sup>24,25</sup> és hasonló vizsgálatokat végeztünk a fenil-acetilén hidrogénezés szelektivitásának pH-függésére is.<sup>10</sup> Számítási módszerekkel megállapítottuk az alkének  $D_2O$ -ban,  $[RhCl(mtppps)_3]$  katalizátorral végzett hidrogénezését kísérő H/D izotópcseré,<sup>26</sup> továbbá a  $CO_2$  (valójában a  $[HCO_3^-]$ ) vizes közegű hidrogénezésének<sup>27</sup> mechanizmusát. Ezek a számítások több, korábban anomálisnak tartott jelenség magyarázatát adták; a részleteket illetően a hivatkozott közleményekre utalok.

## Hivatkozások

- Cornils, B.; Herrmann, W. A. eds., *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*. 2nd edn., Wiley-VCH: Weinheim, **2002**.
- de Vries, J. G.; Elsevier, C. J. eds., *Handbook of Homogeneous Hydrogenation*, Wiley-VCH: Weinheim, **2007**.
- Joó, F. *Aqueous Organometallic Catalysis* (Catalysis by Metal Complexes, Vol. 23), Kluwer: Dordrecht, **2001**.
- Cornils, B.; Herrmann, W. A. eds., *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis. Concepts and Applications*. 2nd edn., Wiley-VCH: Weinheim, **2004**.
- Ahrland, S.; Chatt, J.; Davies, N. R.; Williams, A. A. *J. Chem. Soc.* **1958**, 276-288.
- Kuntz, E. *CHEMTECH* **1987**, 17, 570-575.
- Daigle, D.J.; Pepperman A.B.; Vail S.R. Jr. *J. Heterocycl. Chem.* **1974**, 17, 407-408.
- Shaughnessy, K. H. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 643-710.
- Horváth, H. H.; Joó, F. *React. Kinet. Catal. Lett.* **2005**, 85, 355-360.
- Kovács, G.; Ujaque, G.; Lledós, A.; Joó, F. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2879-2889.
- Papp, G.; Horváth, H.; Kathó, Á.; Joó, F. *Helv. Chim. A.* **2005**, 88, 566-573.
- Joó, F.; Kovács, J.; Bényei, A.Cs.; Kathó, Á. *Catal. Today* **1998**, 42, 441-448.
- Joó, F.; Kovács, J.; Bényei, A. Cs.; Nádasdi, L.; Laurenczy, G. *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 193-199.
- Joó, F.; Kovács, J.; Bényei, A. Cs.; Kathó, Á. *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1024-1026; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 969-970.
- Dyson, P. J.; Geldbach, T. J. *Metal Catalysed Reactions in Ionic Liquids* (Catalysis by Metal Complexes, Vol. 29), Springer: Dordrecht, **2005**.
- Kiss, L.; Papp, G.; Joó, F.; Antus, S. *Heterocycl. Commun.* **2001**, 7, 417-420.
- Navarro, J.; Sági, M.; Sola, E.; Lahoz, F. J.; Dobrinovitch, I. T.; Kathó, Á.; Joó, F.; Oro, L. A. *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 280-288.
- Csabai, P.; Joó, F. *Organometallics* **2004**, 23, 5640-5643.
- Fekete, M.; Joó, F. *Catal. Commun.* **2006**, 7, 783-786.
- Fekete, M.; Joó, F. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2007**, 72, 1037-1045.
- Horváth, H. H.; Papp, G.; Csajági, C.; Joó, F. *Catal. Commun.* **2007**, 8, 442-446.
- Zsigmond, Á.; Undrala, S.; Notheisz, F.; Papp, G.; Joó, F. *Catal. Lett.* **2007**, 115, 163-168.
- Zsigmond, Á.; Balatoni, I.; Notheisz, F.; Joó, F. *J. Catal.* **2004**, 227, 417-424.
- Kovács, G.; Ujaque, G.; Lledós, A.; Joó, F. *Organometallics* **2006**, 25, 862-872.
- Rossin, A.; Kovács, G.; Ujaque, G.; Lledós, A.; Joó, F. *Organometallics* **2006**, 25, 5010-5023.
- Kovács, G.; Schubert, G.; Joó, F.; Pápai, I. *Organometallics* **2005**, 24, 3059-3065.
- Kovács, G.; Schubert, G.; Joó, F.; Pápai, I. *Catal. Today* **2006**, 115, 53-60.

## New ways in homogeneous catalysis

### 1. Introduction

Homogeneous catalysis has become more and more important recently. Chemical research and industrial production applies homogeneous catalysis<sup>1,2</sup> especially in cases where selectivity is

## Köszönetnyilvánítás

Köszönöm mindazok segítségét, akikkel az MTA levelező tagjává választásom óta eltelt években együtt dolgozhattam. A Debreceni Egyetem Fizikai Kémiai Tanszéke és az MTA-DE Homogén Katalízis Kutatócsoport munkatársai, doktori hallgatói és posztdoktorai: Ambroz Almássy, Bényei Attila, Csabai Péter, Elek János, Fekete Marianna, Győrváriné Horváth Henrietta, Horváth Henrietta, Horváthné Csajbók Éva, Jósza István, Kovács Gábor, Kovács József, Nádasdi Levente, Novákné Papp Éva, Papp Gábor és Udvardy Antal kiváló közreműködése nélkül a kutatások nem vezettek volna el az ismertett eredményekhez. Hazai és külföldi együttműködő partnereink: Horváth Ibolya, Vígh László (MTA SZBK), Notheisz Ferenc, Zsigmond Ágnes (SZTE), Pápai Imre, Schubert Gábor (MTA KKK), Laurenczy Gábor (EPFL, Lausanne), Luis A. Oro, Eduardo Sola, Marta Martín, Olga Torres (U. Zaragoza), Agustí Lledós, Gregori Ujaque (U. Barcelona) Antonio Romerosa és Tatiana Campos-Malpartida (U. Almería) a kutatásokban történt közvetlen részvétel mellett állandó inspirációt nyújtottak az új területek vizsgálatához. Köszönöm az MTA és az OTKA, valamint az NKTH, az EU FP6 Aquachem projekt, a Johnson Matthey plc és a ThalesNano Nanotechnology Inc. anyagi támogatását. Külön is hálásan köszönöm feleségem, Kathó Ágnes nélkülözhetetlen segítségét mind a kutatásokban, mind az élet valamennyi más területén.

of prime significance. The new ways of homogeneous catalysis considered in this article include

- Use of alternative solvents (water, ionic liquids, fluoruous solvents, supercritical fluids)
- Synthesis of a great number of new catalysts, application of old catalysts for novel purposes

- Application of computational chemistry for the catalyst design and for mechanistic studies of catalytic reactions.

An important aim is to increase the activity and selectivity of the (usually expensive) catalysts. In addition, new catalytic processes have to be developed for utilization of renewable starting materials (e.g. carbohydrates) and for that of abundant ones such as e.g. CO<sub>2</sub>. The research of our group in the last decade was devoted to these objectives as shown in the followings.

## 2. Aqueous-organic biphasic catalysis

It is now generally accepted<sup>3,4</sup> that water can be used advantageously in aqueous organometallic catalysis. Solubility of organometallic catalysts is usually provided by their water-soluble ligands,<sup>8</sup> such as *m*tppps,<sup>5</sup> *m*tppts,<sup>6</sup> or *pta*.<sup>7</sup> (Fig. 1). In biphasic hydrogenation of diphenyl acetylene<sup>9</sup> (Fig. 2) we achieved complete selectivity towards the formation of *Z*-stilbene using acidic solutions of [ $\{\text{RuCl}_2(\text{m}t\text{p}p\text{m}s)_2\}_2$ ] while the selectivity was reversed by applying basic solutions of the catalyst (Fig. 3). Theoretical calculations revealed the causes of this pH-effect<sup>10</sup>.

A new synthesis of  $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{m}t\text{p}p\text{m}s)_3]$  was developed<sup>11</sup> and the complex was studied in aqueous solution. Unexpectedly, we observed dissociation of chloride (Fig 4) in contrast to phosphine dissociation observed in organic solvents. At room temperature, the equilibrium constant of chloride dissociation was found  $K_d = 9,8 \cdot 10^{-2}$  (Fig. 5). The resulting  $[\text{RuH}(\text{H}_2\text{O})(\text{CO})(\text{m}t\text{p}p\text{m}s)_3]^+$  was also synthesized and isolated on an independent way (Fig 4).

## 3. Ionic liquids in homogeneous catalysis

Ionic liquids (Fig. 6) have gained significance in homogeneous catalysis recently.<sup>15</sup> We studied the synthesis of pterocarpan via Heck-oxyarylation<sup>16</sup> (Fig. 7) as well as the hydrogenation of 1-alkynes<sup>17</sup> in ionic liquids. The Heck-oxyarylation proceeded significantly faster in 1-butyl-3-methyl-imidazolium hexafluorophosphate than in acetone. In contrast, in *b*mim.Cl as solvent there was no reaction at all. In addition to its synthetic value, this study calls attention to the non-innocent role of chloride impurities usually found in ionic liquids.

## 4. Water-soluble N-heterocyclic carbene complexes in homogeneous and biphasic catalysis

N-heterocyclic carbenes (NHC-s) can replace tertiary phosphines as ligands in catalytically important transition metal complexes. With the aim of developing new water-soluble catalysts we studied the complexes formed from N-heterocyclic imidazolium salts, some of which were purposefully synthesized to yield complexes with high water solubility.

$[\text{RuCl}_2(\text{b}m\text{im})(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})]$  (*p*-cymene = *p*-isopropyl-toluene, *b*mim = 1-butyl-3-methyl-imidazol-2-ylidene) was synthesized<sup>18</sup> from [ $\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})\}_2$ ], its structure is shown on Fig. 8.

In aqueous solutions this complex undergoes chloride dissociation and –as a function of the pH– yields aqua- and hydroxoruthenium (II) complexes.  $[\text{RuCl}(\text{b}m\text{im})(\text{pta})(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})]^+$  and  $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{b}m\text{im})(\text{pta})(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})]^{2+}$  were also obtained. These complexes were active catalysts for the hydrogenation of alkenes, aldehydes and ketones as well as for the redox isomerization of allylic alcohols.<sup>18</sup> N-Heterocyclic carbene complexes of Rh(I) and Ir(I) were also prepared and studied in hydrogenation, hydrogen transfer and redox isomerization reactions. The reaction rates of such catalytic reactions were strongly influenced<sup>19,20</sup> by the pH of the catalyst-containing aqueous phase.

It has been demonstrated recently that –in contrast to the general expectations– complexes of gold show spectacular catalytic properties. We synthesized new water-soluble NHC ligands and their Au(I) complexes (Fig. 9). These compounds showed high catalytic activity in the Markovnikov-type hydration of terminal alkynes. For example, *p*-ethynyl-methoxybenzene was hydrated to *p*-methoxy-acetophenone with a turnover frequency of 400 h<sup>-1</sup>.

## 5. Heterogenized complex catalysts

The practical application of soluble catalysts is hindered by the difficulties associated with their recovery from the product mixtures. One possibility to overcome these difficulties is offered by the heterogenization of such catalysts onto insoluble supports. We have anchored complexes of ionic ligands, such as [ $\{\text{RuCl}_2(\text{m}t\text{p}p\text{m}s)_2\}_2$ ] onto ion-exchange materials,<sup>21</sup> while the NHC-complexes such as  $[\text{RuCl}_2(\text{b}m\text{im})(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})]$  were heterogenized by the heteropolyacid method.<sup>22,23</sup> The heterogenized catalysts were applied in suspension<sup>21-23</sup> or studied in the H-Cube<sup>TM</sup> microfluidic flow hydrogenation reactor.<sup>21</sup> It was found, that the supported complexes retained their activity and selectivity (e.g. in hydrogenation of diphenyl-acetylene) and could be used for prolonged times in the flow reactor.

## 6. Application of computational chemistry in mechanistic study of homogeneously catalyzed reactions

In recent days, computational studies are indispensable in catalysis research. Fine details of reaction mechanisms are often unattainable for experimental scrutiny while computations still can provide important insight.

With the use of computational chemistry, we established the causes for a dramatic selectivity change in the biphasic hydrogenation of unsaturated aldehydes catalyzed by [ $\{\text{RuCl}_2(\text{m}t\text{p}p\text{m}s)_2\}_2$ ] upon changing the pH of the aqueous phase<sup>24,25</sup> and similar studies were made on the hydrogenation of diphenyl acetylene.<sup>10</sup> The mechanism of H/D isotope exchange during the hydrogenation of alkenes in D<sub>2</sub>O with the watersoluble  $[\text{RhCl}(\text{m}t\text{p}p\text{m}s)_3]$  catalyst<sup>26</sup> as well as that of the hydrogenation of CO<sub>2</sub> (in fact:  $[\text{HCO}_3^-]$ )<sup>27</sup> were also established by theoretical methods. These computations provided explanations for several unusual earlier observations; for details see the cited references.