

**Újgenerációs, ruténiumalapú olefinmetatézis katalizátorok  
szintézise és alkalmazása zöld kémiai eljárásokban**

**MTA doktori értekezés**

**Tézisfüzet**

**Tuba Róbert**

**Eötvös Loránd Kutatási Hálózat  
Természettudományi Kutatóközpont  
Budapest, 2023.**

## 1. A KUTATÓMUNKA CÉLJA

A fenntartható katalízis alkalmazása kulcsfontosságú napjaink környezetbarát kémiai technológiáiban. Becslések szerint a kereskedelmi forgalomban levő vegyi anyagok 90%-át részben vagy egészben valamilyen katalitikus reakcióval állítják elő. A kortárs katalitikus kémiai eljárások fejlesztésének számos kihívásnak kell megfelelnie. Elvárható, hogy az új folyamatok alacsony katalizátor koncentráció mellett, zöld oldószerben mutassanak nagy aktivitást. Ezen felül egyre nagyobb hangsúlyt kap a természetes eredetű (megújuló) nyersanyagkeverékek katalitikus értéknövelő átalakítása is. Az olefinek metatézise az elmúlt ötven évben felfedezett új fémorganikus eljárások egyike, amely új alkalmazási lehetőségeket nyitott meg az innovatív anyagok, petrolkémia és gyógyszeripari termékek előállítására területén. Alkalmazása fenntarthatósági szempontból rendkívül előnyös a nagy atomhatékonyság és enyhe reakciókörülmény-igénye miatt. A disszertációban bemutatott kutatómunka olyan, ruténiumalapú metatéziskatalizátor-rendszerek fejlesztésére és alkalmazására összpontosít, amelyek lehetőséget teremtenek fenntartható kémiai folyamatok megvalósítására.

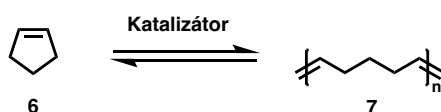
## 2. VIZSGÁLATI MÓDSZEREK

Valamennyi metatézisreakciót nitrogénatmoszférában Schlenk-technikával vagy argon alatt, gloveboxban végeztük. A reagenseket és oldószereket (Aldrich), beleértve a deuterált oldószereket (Eurisotop) is, előkezelés nélkül használtuk. Az **1** és **3** katalizátort a Strem Chemicals cégtől vásároltuk. A **29 - 31** szilícium-dioxid-hordozós katalizátorokat Daryl P. Allen szintetizálta a Materia Inc. vállalatnál. A **G1**, **HG1**, **G2** és **HG2** katalizátorokat a Materia Inc. vállalattól kaptuk, illetve az Aldrich-től vásároltuk. A nagynyomású reakciókat 150 ml-es Fischer-Porter palackban hajtottuk végre, 99,9%-os, 99,95%-os vagy 99,995%-os tisztaságú etilénnel (Linde). Az NMR-spektrumokat Varian Unity INOVA és Varian INOVA spektrométereken vettük fel. A GC-MS analíziseket egy Shimadzu GC-MS-QP2010 műszerrel végeztük, amely Rxi-5Sil MS-oszloppal és kvadrupól analizátorral volt összekapcsolva. A gáznemű reakciótermékeket egy 50 m-es HP-PLOT-Fused Silica oszloppal ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , KCl) és lángionizációs detektorral (FID) felszerelt Shimadzu GC-2010 gázkromatográfal (GC) elemeztük. A **77**, **79**, **99**, **101**, **103** és **104**-es vegyületek röntgenminőségű kristályait hexános vagy DKM-oldatok lassú bepárlásával vagy hűtésével növesztettük. A kristályokat mikroszkóp alatt Mitegen-hurokra rögzítettük viszkózus olaj segítségével. A diffrakciós intenzitás adatokat szobahőmérsékleten (295-300 K) gyűjtöttük Bruker-D8 Venture diffraktométerrel (Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Németország).

### 3. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

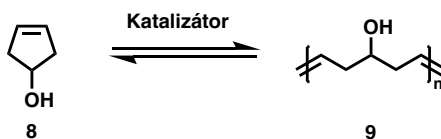
#### 3.1. ÚJ SZINTETIKUS IRÁNYOK KLASSZIKUS, N-HETEROCIKLUSOS (NHC) RUTÉNIUM OLEFINMETATÉZIS KATALIZÁTORRENDSZEREK ALKALMAZÁSÁVAL

2.1.1. *Polipenténamerek szintézise egyensúlyi, gyűrűnyitó metatézispolimerizációval (eROMP).*<sup>K1</sup> A ciklopentén (6) ruténiumkatalizált egyensúlyi polimerizációjának vizsgálata során megállapítottam, hogy nagyobb konverzió figyelhető meg, ha a polimerizációt alacsonyabb hőmérsékleten végezzük (1. ábra). Bár az egyensúly gyorsabb eléréséhez a katalizátor koncentrációjának emelése vagy aktívabb katalizátor alkalmazása kedvez, a 6 egyensúlyi koncentrációját, ahogy az várható volt, csak a reakció hőmérséklete határozza meg (azonos kezdeti monomerkoncentráció alkalmazása esetében). Ezek a tényezők ugyanakkor hatással vannak a polimer molekulatömegére és diszperzitására ( $\bar{M}$ ). Alacsony hőmérsékleten megvalósított polimerizációnál nagyobb konverziót és nagyobb molekulatömegű polimer képződését lehetett megfigyelni kisebb  $\bar{M}$  értékek mellett. A termodinamikai paraméterekre a következő értékeket számítottuk:  $\Delta H = -23,43$  kJ/mol ( $-5,6$  kcal/mol)  $\Delta S = -77,4$  J/mol·K ( $-18,5$  cal/mol·K)



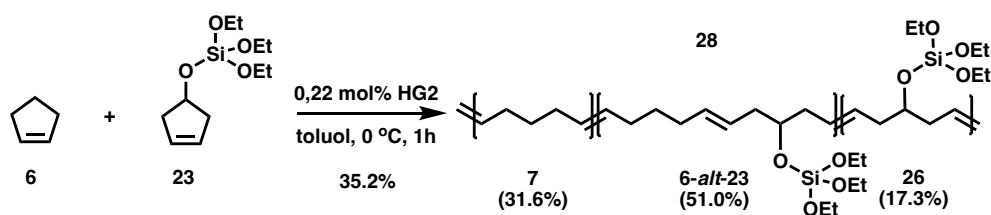
1. ábra. A ciklopentén (6) egyensúlyi, gyűrűnyitó metatézispolimerizációja.

2.1.2. *Jól definiált szerkezetű poli(vinil-alkohol) kopolimerek szintézise egyensúlyi metatézis polimerizációval (eROMP).*<sup>K2</sup> Megállapítottam, hogy a **G2** és **HG2** katalizátor által megvalósított **8** monomer egyensúlyi polimerizációs reakciója hasonló termodinamikai tulajdonságokat mutatott mint az előző pontban megfogalmazott (2. ábra). A **HG2** katalizátor esetében, a nagyobb aktivitásnak (nagyobb iniciációs sebességnek) köszönhetően rövidebb idő alatt állt be az egyensúly. A **8** monomer esetében a **HG2** katalizátor alkalmazásával mért entalpia [ $\Delta H = -25,94$  kJ/mol ( $-6,2$  kcal/mol)]  $3,34$  kJ/mol ( $0,8$  kcal/mol)-al volt alacsonyabb, mint korábban a ciklopentén (6) monomer esetében mért érték [ $\Delta H = -22,59$  kJ/mol ( $-5,4$  kcal/mol)]. Ez az eredmény 21%-kal alacsonyabb egyensúlyi monomerkoncentrációnak felel meg a **8**-nál a **6**-hoz képest hasonló reakciókörülmények között.



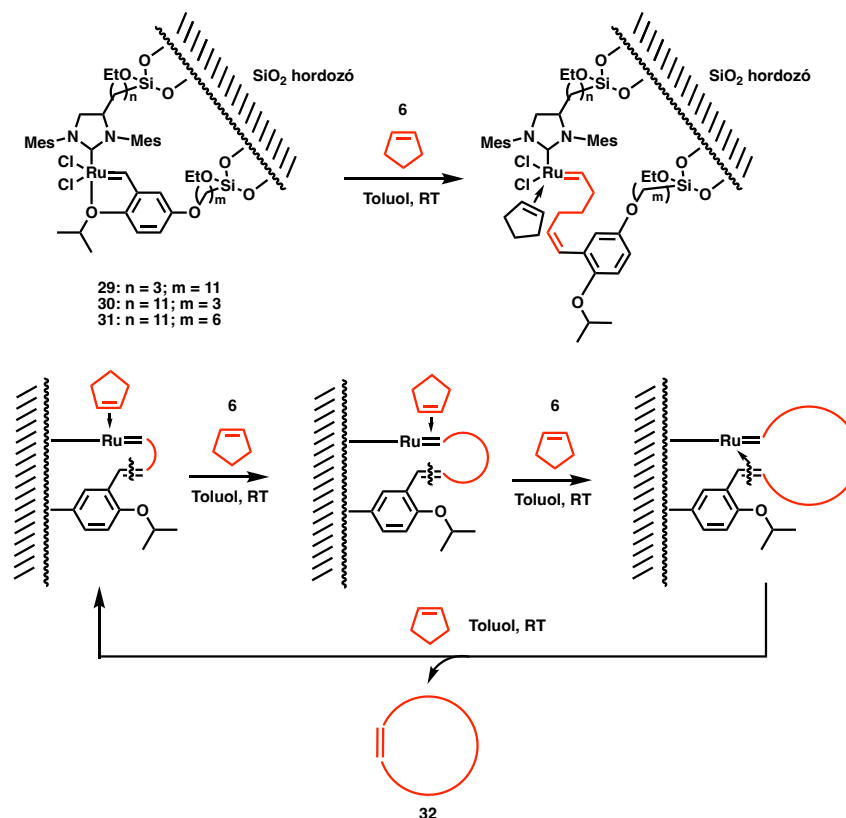
2. ábra. A ciklopent-3-én-1-ol (8) ROMP-reakciója

2.1.3. Újrahasznosítható gumialapanyagként használható elasztomerek szintézise egyensúlyi metatézis polimerizációval (*eROMP*).<sup>K3</sup> Vizsgálataink kimutatták, hogy a **6** és **8** egyensúlyi kopolimerizációja véletlenszerű eloszlású monomereket tartalmazó polimert eredményez. Általánosságban ez azt jelenti, hogy a képződött kopolimer körülbelül 50% alternáló, valamint 25% **6** és 25% **8** homopolimer-egységeket tartalmaz. Ezt követően olyan szilícium tartalmú polipenténamereket és azok kopolimerjeit állítottunk elő, amelyek nagyobb töltet affinitást mutathatnak a szilícium alapú kompozitok esetében. A **6** és **23** véletlenszerű kopolimerizációját hasonló körülmények mellett vizsgáltuk (3. ábra) mint a **6** és **8** esetében. Megállapítottam, hogy a képződő kopolimer váltakozó **6-alt-23** (51,1%), **7** (31,6%) és **26** (17,3%) egységeket tartalmaz, ami hasonló a **6** és **8** vegyületekből összeálló kopolimer monomereeloszlásához. Kísérlettel igazoltuk, hogy a polipenténamer és azok kopolimerjei rövid időn belül teljesen mértékben depolimerizálhatók **G2** katalizátor alkalmazásával. A **26** és **28** molekulák depolimerizációs reakciója a monomerek teljes visszaalakulásához vezetett az *in situ* <sup>1</sup>H NMR-vizsgálatok alapján.



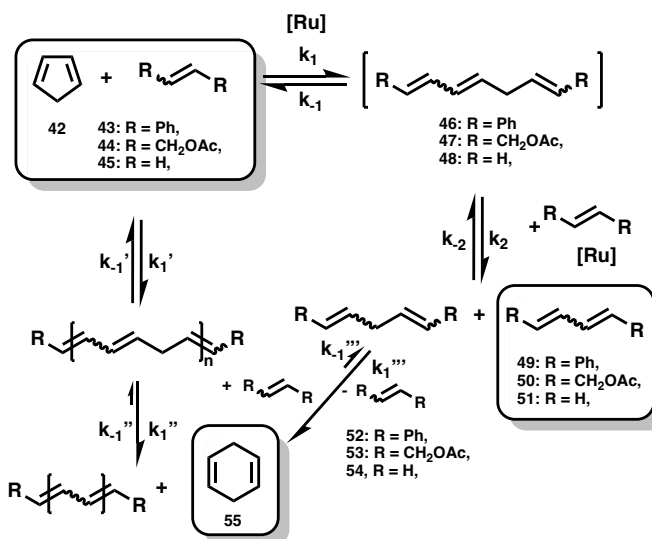
3. ábra. A **6** és **23** véletlenszerű kopolimerizálása toluolban

2.1.4. Makrociklusos polimerek előállítása gyűrűnövelő olefinmetatézis-polimerizációval (*REMP*).<sup>K4,K5</sup> Megállapítottam, hogy a ciklopentén (**6**) gyűrűnyitó metatézispolimerizációja szilícium-dioxid-hordozós katalizátorok (**29** – **31**) alkalmazásával  $M_w = 36.0$  kDa, ( $\bar{D} = 1,31$ ) molekulatömegű makrociklusos polipenténamereket (**32**) eredményez (4. ábra). A szilícium-dioxid-hordozós katalizátorok újrahasznosíthatók a képződő polimer minőségének csökkenése nélkül (40 mg **30** felhasználásával 600 mg ciklopolipenténamer szintetizálható). A **8** polimerizációját szilícium-dioxid-hordozós **30**-as katalizátorral végrehajtva hidroxifunkcionalizált makrociklusos polipenténamert (**33**) szintetizáltunk. A lineáris (**9**) és makrociklusos (**33**) polimerek MALDI-TOF spektrumainak összehasonlítása egyértelműen azt mutatja, hogy a lineáris polimerek  $m/z$  értéke kb. 27,8 g/mol értékkel magasabb, mint annak makrociklusos megfelelője. Ez a különbség arra utal, hogy a **30**-as katalizátorral előállított polimer makrociklusos mivel a lineáris polimertől eltérően molekulatömege a két =CH<sub>2</sub> végcsoport hiányából adódóan  $m/z = 28,03$ -al kisebb.



4. **ábra.** A ciklikus polipentenamerek szilícium-dioxid-hordozós, **HG2 (29 – 31)** katalizátorral megvalósított szintézisének általános sémája

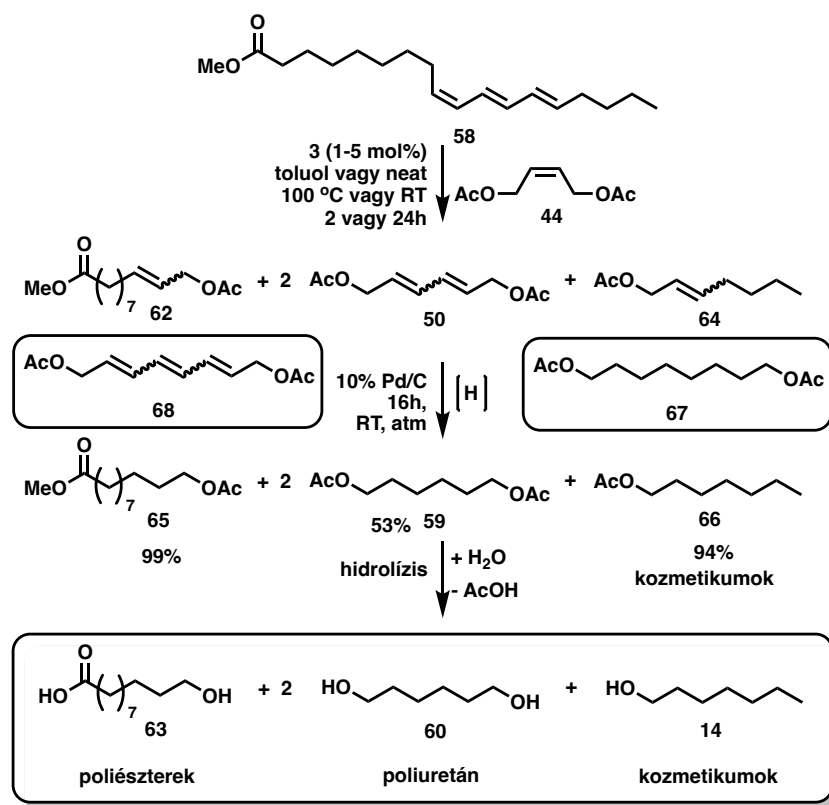
2.1.5. *Hexán-1,6-diol és butadién szintézise petrokémiai melléktermékből.*<sup>K6</sup> A vizsgálataink során igazoltuk, hogy a ciklopentadién (**42**) jó hozammal olyan, értékes vegyipari alapanyagokká alakítható át, mint például hexán-1,6-diol-poliuretán monomerének prekursora (**50**) vagy buta-1,3-dién (**51**) tandem ROCM- és CM-reakciókkal alacsony katalizátorkoncentráció mellett és enyhe reakciókörülmények között (5. ábra).



5. **ábra.** A ciklopentadién (**42**) átalakítása ROCM-reakcióval Grubbs-katalizátorrendszerrel

Megállapítottam, hogy a reakciótermék összetétele nagymértékben függ az alkalmazott reakcióidőtől és a keresztkapcsoló reagensek feleslegétől. Ha a **42** tandem ROCM–CM reakciókat sztöchiometrikus vagy kis mennyiségű keresztkapcsoló ágens (**43** - **45**) jelenlétében hajtjuk végre, hosszabb reakcióidő alatt oligomerizáció tapasztalható, és egy oldhatatlan szilárd anyag képződik, néhány másodlagos metatézis termék és ciklohexa-1,4-dién (**55**) mellett. Rövid reakcióidő (3 óra) és a keresztkapcsoló ágensek nagy feleslege alkalmazása esetén másodlagos metatézis termékek (például **50** és **53**) képződnek jó hozammal, mint fő reakciótermékek (68%).

2.1.6. *Hexán-1,6-diol szintézise  $\alpha$ -eleosztearinsav és linolénsav megújuló alapanyagokból.*<sup>K7, K8</sup> Poliészter- és poliuretánmonomerek, köztük 1,6-diacetoxi-hexán (**59**), acetoxi-alkanoátok, **65** és 1-heptil-acetát (**66**) szintézisét valósítottuk meg többszörösen telítetlen konjugált alapanyag felhasználásával. Az  $\alpha$ -eleosztearinsav-metil-észter, **58** ideális alapanyag magasan hozzáadott értékű vegyszerek, például **65**, **59** és **66** polimer és kozmetikai alapanyagok előállításához Grubbs-típusú (**G2**, **HG2** és **G3**) katalizátorrendszerekkel (6. ábra). A **65**, valamint az **59** és **66** homológjainak szintézise lehetséges továbbá metil-linoleát (**69**) alkalmazásával is ruténiumkatalizált, „egylombikos” izomerizációval és kereszmetatézis reakcióval. Az itt bemutatott kémiai eljárások megteremtik annak a lehetőségét, hogy poliuretán és poliészter monomereket szintetizáljunk különböző eredetű, többszörösen telítetlen, megújuló alapanyagok számító zsírsavakból.

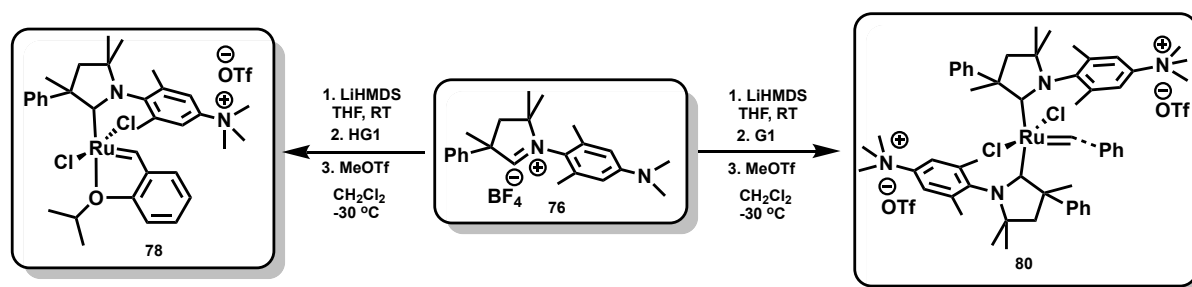


6. ábra. Poliészter- és poliuretánalapanyagok szintézise  $\alpha$ -eleosztearinsav-metil-észter (**58**)-ből

A szintézisek attól függetlenül is megvalósíthatóak, hogy a kiindulási vegyületek konjugált vagy izolált kettős kötések tartalmazzanak. A többszörösen telítetlen zsírsav alapanyagok (akár növényiolaj-, akár algaolajalapú) „egylobbikos” izomerizációs és keresztmetatézis reakcióinak kombinációja új alternatívákat kínál a fosszilis alapú anyagok szén-dioxid-semleges, fenntartható helyettesítésére.

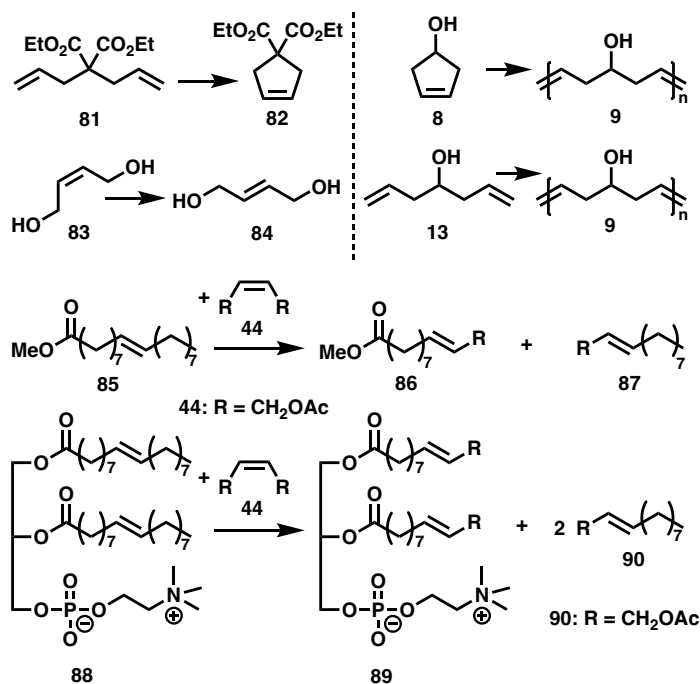
### 3.2. ÚJGENERÁCIÓS, GYŰRŰS (ALKIL)(AMINO)KARBÉN (CAAC) OLEFINMETATÉZIS KATALIZÁTORRENDSZEREK FEJLESZTÉSE

3.2.1. *Ionos csoporttal szubsztituált CAAC-liagndumok és Ru-alkilidénkomplexeik szintézise.*<sup>K9</sup> Protikus oldószerekben jól oldódó, kivételes stabilitást és katalitikus aktivitást mutató újgenerációs ruténium alapú CAAC-katalizátorokat állítottunk elő (7. ábra). A dietil-diallil-malonát modellvegyület gyűrűzáró metatézisének (RCM) acetoneban végzett kinetikai vizsgálatakor azt tapasztaltuk, hogy a nem *kvaternerizált* **78** (77) és a **78**-as katalizátor hasonló aktivitást mutat (90% hozam, 30 perc alatt). Ezzel szemben a **HG2** aktivitása valamivel kisebb volt (80% hozam, 30 perc alatt). Megfigyeltük, hogy az új komplexek kivételes stabilitásúak a korábbi NHC-alapú ruténium metatéziskatalizátorokhoz képest.



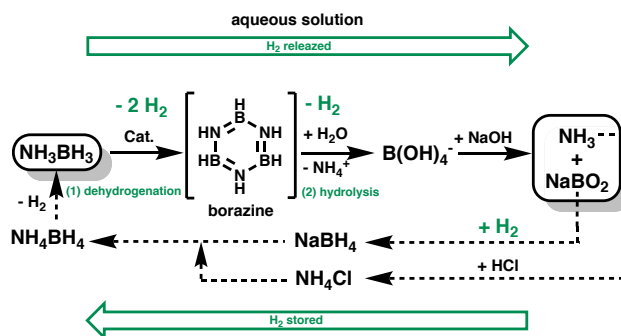
7. ábra. 77 – 80 komplexek szintézise.

3.2.2. *Olefin metatézis protikus közegben.*<sup>K9</sup> Megállapítottam, hogy **78** és **80** komplexek protikus oldószerekben jól oldódnak, illetve kivételes stabilitásúak és katalitikus aktivitásúak. Bebizonyosodott, hogy az OH-funkcionalizált alapanyag katalitikus reakciói (RCM, ROMP, CM és izomerizáció) már 0,05 mol%-os katalizátor koncentráció mellett végrehajthatók metanolban, izopropanolban, vízben vagy metanol/víz oldószerveverékben. Ez a katalizátor koncentráció két nagyságrenddel alacsonyabb az eddig ismert hasonló katalizátorrendszereknél alkalmazott koncentrációkhoz képest. Azt is kimutattuk, hogy a megújuló nyersanyagok, például a metil-oleát (**85**) keresztmetatézise végrehajtható környezetbarát, protikus közegben, alacsony katalizátorkoncentráció mellett (8. ábra).



8. ábra. Protikus közegben tesztelt olefinmetatézis reakciók.

3.2.3. *Vizoldható CAAC-ruténium komplexek alternatív alkalmazási lehetősége hidrogéntároló rendszerekben.*<sup>K10,K11</sup> Megállapítottam, hogy az ammónia borán (AB) – potenciális hidrogén tároló anyag – hidrolitikus dehidrogénezése megvalósítható vizes oldatban 0,1 tömeg% ruténiumot tartalmazó zeolithordozós gyűrűs (alkil)(amino)- *mono*- és *bisz*-kARBÉN komplexekkel (Y-78 és Y-80 katalizátor) (9. ábra). A Y-78 és Y-80 katalizátor összehasonlítása során megfigyeltük, hogy az Y-80 katalizátor nagyobb aktivitású volt, mint az Y-78 katalizátor. Ez a tendencia egybe vág a 78 és 80-as katalizátorok esetében, a homogén reakciókörülmények között tapasztaltakkal. Azt feltételezzük, hogy a két koordinált CAAC-ligandum feltehetően javítja a katalizátor stabilitását és a teljesítményét. Bár a 78 és 80 komplexet használó homogén katalizátorrendszerek (500 és 2000 ppm) esetén nagyobbak voltak a TOF-értékek, mint az Y-78 és Y-80 heterogén analógjaik alkalmazásakor, de a teljes AB konverzió szignifikánsan nagyobb volt a zeolithordozós rendszerek esetében.



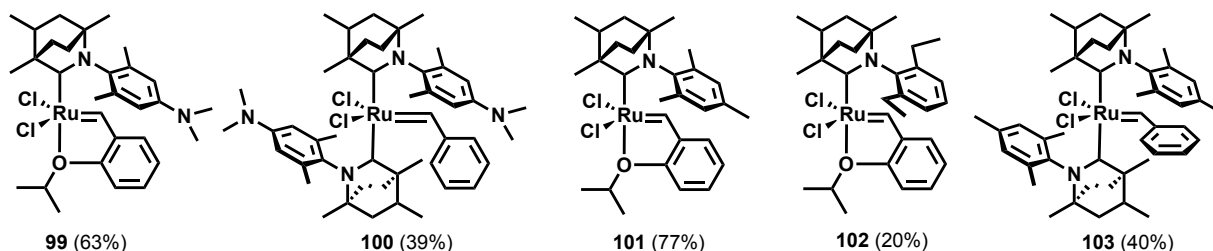
9. ábra. Az ammónia borán (AB) katalitikus, hidrolitikus dehidrogénezése és regenerálása



Az általunk kifejlesztett Y-zeolithordozós **Y-78** és **Y-80** katalizátorok az eddigi legaktívabb **AB** hidrolitikus dehidrogénező ruténiumkatalizátorok közé tartoznak. A heterogenizálás előnyeit kihasználva az **Y-80** katalizátor akár tízszer is újrahasznosítható 0,5 mol%-os katalizátorterhelés mellett az  $n\text{H}_2/n\text{AB}$ -arány jelentős csökkenése nélkül.

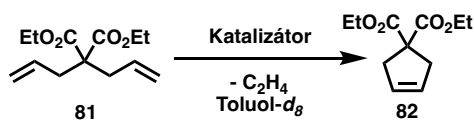
### 3.3. ÚJGENERÁCIÓS BICIKLIKUS (ALKIL)(AMINO)KARBÉNEK (BICAAC) OLEFIN METATÉZIS KATALIZÁTOROK FEJLESZTÉSE ÉS ALKALMAZÁSA

3.3.1. *Újgenerációs biciklikus (alkil)(amino)kARBÉNEK (BICAAC) olefin metatézis katalizátorok szintézise.*<sup>K12</sup> A legújabb karbénligandumok alkalmazásával újgenerációs BICAAC-Ru olefinmetatézis katalizátorokat fejlesztettünk ki, amelyek kivételes aktivitásúak és stabilitásúak etenolízis reakcióban 75 °C reakcióhőmérsékleten (10. ábra).

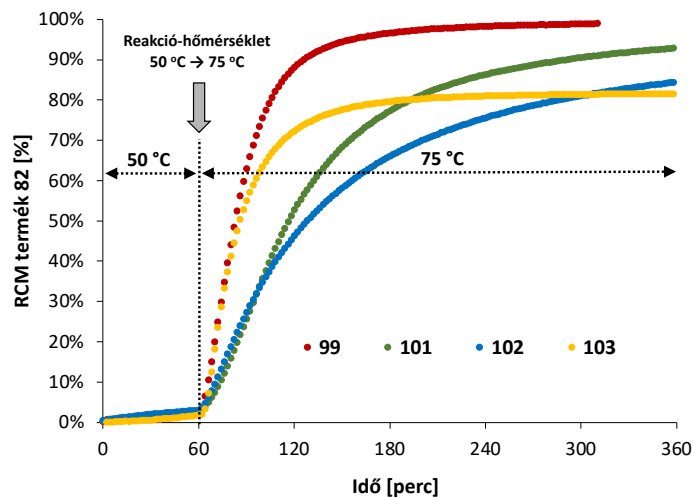


10. ábra. Az előállított **99 - 103** BICAAC-ruténiumkomplexek szerkezetei.

3.3.2. *Új generációs biciklikus (alkil)(amino)kARBÉNKOMPLEX (BICAAC) olefinmetatézis-katalizátorok alkalmazása, látens katalízis.*<sup>K12</sup> Dietil-diallil-malonát (**81**) gyűrűzárási metatézisreakcióját (RCM) vizsgáltuk **99**, **101-103** katalizátorok alkalmazásával (11. ábra) *in situ*  $^1\text{H}$  NMR-spektroszkópiával 50 és 75 °C reakcióhőmérsékleten (12. ábra). Azt tapasztaltuk, hogy 0,05 mol% **99** katalizátor alkalmazása esetén, az 50 °C-on végrehajtott reakció során, három óra alatt a **82** RCM-termék képződése csak nagyon kis hozamú (2%) volt. Amikor azonban a reakciót 75 °C-on megismételtük, a **82**-es vegyületet 80%-os hozammal sikerült előállítani ugyanazon reakcióidő alatt. Egy további kísérletben a **99**, **101-103** komplexek katalitikus aktivitását vizsgáltuk és hasonlítottuk össze 0,25 mol%-os katalizátor koncentráció alkalmazásával: a reakciót 50 °C-on végeztük az első órában, majd a hőmérsékletet további öt órára 75 °C-ra emeltük. Az első órában, 50 °C-on minden egyes katalizátor esetében nagyon alacsony volt az RCM-termék hozama. A hőmérséklet 75 °C-ra történő emelésével viszont az RCM-reakciók azonnal megindultak és rövid időn belül magas termékhozam volt tapasztalható. A legjobb katalitikus aktivitást a **99** komplex mutatta (12. ábra).

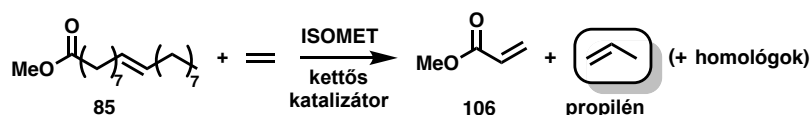


11. ábra. Gyűrűzáró metatézis (RCM) modellreakció a *mono*-kARBÉN- (99, 101 és 102) és *bisz*-kARBÉN- (103) komplexek alkalmazásával.



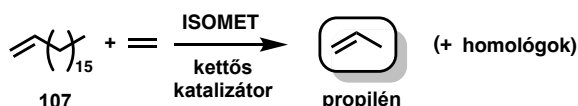
12. ábra. A BICAAC-Ru komplexek (99, 101, 102 és 103) látens aktivitásának összehasonlítása. *Mono*-kARBÉN-komplexek: 99 (piros), 101 (zöld), 102 (kék), *bisz*-kARBÉN-komplex: 103 (narancs). 50 °C 60 percig, majd 75 °C 300 percig; toluol- $d_8$ ; [82] = 0,20 M; katalizátor: 0,25 mol%

3.3.3. Új generációs, biciklikus (alkil)(amino)kARBÉNkomplex (BICAAC) olefinmetatézis-katalizátorok alkalmazása izomerizációs metatézis (ISOMET) reakciókban.<sup>K12,K13</sup> Olyan újgenerációs BICAAC-Ru látens olefinmetatézis-katalizátorokat fejlesztettünk ki, amelyek etenolízis aktivitása és stabilitása egyedülálló 75 °C reakcióhőmérsékleten. A 96,5%-os tisztaságú metil-oleát (85) ISOMET-reakciója 75 °C-on 10 bar etilén (99,9%-os tisztaságú, 3.0) nyomáson 1 mol% 99 metatézis és 2 mol% RuHCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (RuH) izomerizációs katalizátor jelenlétében közel kvantitatív konverziót és nagy propilénhozamot eredményezett (TON = 1400) (13. ábra).



13. ábra. A metil-oleát (85) ISOMET-reakciója; tisztaság 96,5%; 75 °C; Toluol; 24 óra; RuH, 2 mol%; HG2/1/3/77/99, 1 mol%; [85] = 0,25 M; p(etilén, 3.0 tiszt.) = 10 bar.

Az 1-oktadecén (**107**) ISOMET-reakciói azt mutatták, hogy a hosszú szénláncú olefinek – amelyek a HDPE enyhe pirolízisekor keletkező cseppfolyós szénhidrogén-elegy jellemző alkotóelemei – már 1 ppm BICAAC-Ru (**99**) katalizátor-koncentrációnál is szelektíven propilénre bomlanak le 75 °C-on (14. ábra). A legnagyobb TON-t (55000) a **99** katalizátor 10 ppm-es koncentrációban való alkalmazásakor érték el 48 óra reakcióidő után. Az izomerizáló katalizátor koncentrációjának hatására végzett kísérletek során arra a következtetésre jutottunk, hogy az ISOMET reakció összteljesítményének a meghatározó lépése valószínűleg a kettőskötés izomerizáció.



**14. ábra.** Az oktadec-1-én (**107**) ISOMET-reakciója. 75 °C; Toluol; [**107**] = 1,95 M; p(etilén) = 10 bar; 24 óra; [**RuH**] = 200 ppm; etiléntisztaság: 99,9%.

#### 4. AZ EREDMÉNYEK HASZNOSÍTÁSI LEHETŐSÉGEI

Az egyensúlyi polimerizáció hőmérsékletfüggését kihasználva lehetőség nyílik a polipenténameralapú gumiabroncsok újrahasznosítására. Az egyensúlyi polimerizáció hőmérsékletfüggésének köszönhetően ugyanazzal a katalizátorral nemcsak felépíthető a gumiabroncs alapját képező polimer, hanem a reakciókörülmények enyhe megváltoztatásával az vissza is bontható kiindulási monomerjeire. Igazoltuk, hogy a konjugált olefinek metatézise megvalósítható az NHC katalizátorrendszerekkel megnyitja a lehetőséget az alacsonyhozzáadott értékű konjugált kettőskötésrendszert tartalmazó petrokémiai melléktermékek és növényi alapanyagok értéknövelő átalakítására. A kifejlesztett újgenerációs CAAC-Ru olefinmetatézis katalizátorrendszerek kiemelkedő aktivitást mutatnak protikus oldószerben, illetve vizes oldatban ammónia borán hidrolitikus dehidrogénezés során. Kutatásunk többek között arra a kérdésre is kereste a választ, hogy hogyan lehet újgenerációs olefinmetatézis-katalizátorok által megvalósított katalitikus lebontással előállítani napjaink egyik legnagyobb mennyiségben gyártott petrokémiai alapanyagát, a propilént, alacsony hozzáadott értékű, megújuló alapanyagokból vagy biológiailag nem lebomló műanyag hulladékokból.

Összefoglalva a disszertációban bemutatott kutatómunka olyan olefinmetatézisen alapuló katalitikus eljárásokat, katalizátorrendszereket eredményezett, amelyek potenciális lehetőséget teremtenek a környezetbarát, fentartható kémiai folyamatok megvalósítására.

**5. A DISSZERTÁCIÓ ELKÉSZÍTÉSÉHEZ FELHASZNÁLT KÖZLEMÉNYEK**

**K1.** Tuba, R.; Grubbs, R. H.

”Ruthenium catalyzed equilibrium ring-opening metathesis polymerization of cyclopentene”

*Polym. Chem.* **2013**, *4*, 3959. (IF: 5.37)

**K2.** Tuba, R.; Al-Hashimi, M.; Bazzi, H. S.; Grubbs, R. H.

”One-Pot Synthesis of Polyvinyl Alcohol (PVA) Copolymers via Ruthenium Catalyzed Equilibrium Ring-Opening Metathesis Polymerization of Hydroxyl Functionalized Cyclopentene”

*Macromolecules* **2014**, *47*, 8190. (IF: 5.80)

**K3.** Tuba, R.; Balogh, J.; Hlil, A.; Barlog, M.; Al-Hashimi, M.; Bazzi, H. S.

”Synthesis of Recyclable Tire Additives via Equilibrium Ring-Opening Metathesis Polymerization”

*ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2016**, *4*, 6090. (IF: 6.37)

**K4.** Tuba, R.; Grubbs, R. H. „Functionalized linear and cyclic polyolefins”

US9890239, Benyújtás éve (szabadalom): **2014**, Benyújtás száma: US14915822, Benyújtás országa: Amerikai Egyesült Államok Oltalmi formák (USA szabadalom)  
Tudományos

**K5.** Yoon, K.-Y.; Noh, J.; Gan, Q.; Edwards, J.; Tuba, R.; Choi, T.-L.; Grubbs, R. H. “A scalable and continuous access to pure cyclic polymers enabled by quarantined heterogeneous catalysts”

*Nature Chemistry* **2022**, *14*, 1242. (IF: 24.27)

**K6.** Turczel, G.; Kovács, E.; Csizmadia, E.; Nagy, T.; Tóth, I.; Tuba, R.

“One-pot Synthesis of 1,3-Butadiene and 1,6-Hexanediol Derivatives from Cyclopentadiene (CPD) via Tandem Olefin Metathesis Reactions”

*ChemCatChem.* **2018**, *10*, 4884. (IF: 4.50)

**K7.** Kovács, E.; Sággy, P.; Turczel, G.; Tóth, I.; Lendvay, G.; Domján, A.; Anastas, P. T.; Tuba, R. “Metathesis of Renewable Polyene Feedstocks - Indirect Evidences of the Formation of Catalytically Active Ruthenium Allylidene Species”

*J. Organomet. Chem.* **2017**, *847C*, 213. (IF: 1.95)

- K8.** Kovács, E.; Turczel, G.; Szabó, L.; Varga, R.; Tóth, I.; Anastas, P. T.; **Tuba, R.**  
“Synthesis of 1,6-Hexandiol, Polyurethane Monomer Derivatives via Isomerization  
Metathesis of Methyl Linolenate”  
*ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2017**, *5*, 11215. (IF: 6.14)
- K9.** Nagyházi, M.; Turczel, G.; Balla, Á.; Szálas, G.; Tóth, I.; Gál, G. T.; Bombicz, P.; Anastas,  
P. T.; **Tuba, R.** “Towards Sustainable Catalysis – Highly Efficient Olefin Metathesis in  
Protic Media Using Phase Labelled Cyclic Alkyl Amino Carbene (CAAC) Ruthenium  
Catalysts”  
*ChemCatChem* **2020**, *12*, 1953. (IF: 5.69)
- K10.** Nagyházi, M.; Turczel, G.; Anastas, P. T.; **Tuba, R.** “Highly Efficient Ammonia Borane  
Hydrolytic Dehydrogenation in Neat Water Using Phase Labelled CAAC-Ru Catalysts.”  
*ACS Sustainable. Chem. Eng.* **2020**, *8*, 16097. (IF: 8.20)
- K11.** Balla, Á.; Nagyházi, M.; Turczel, G.; Solt, H. E.; Mihályi, R. M.; Hancsók, J.; Valyon, J.;  
Nagy, T.; Kéki, S.; Anastas, P. T.; **Tuba, R.** “Hydrolytic dehydrogenation of ammonia  
borane in neat water using recyclable zeolite-supported cyclic alkyl amino carbene  
(CAAC)–Ru catalysts”  
*New J. Chem.*, **2022**, *46*, 16309. (IF: 3.93)
- K12.** Nagyházi, M.; Lukács, Á.; Turczel, G.; Hancsók, J.; Valyon, J.; Bényei, A.; Kéki, S.;  
**Tuba, R.** “Catalytic Decomposition of Long-Chain Olefins to Propylene via  
Isomerization-Metathesis Using Latent Bicyclic(Alkyl)(Amino)Carbene-Ruthenium  
Olefin Metathesis Catalysts”  
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *134*, e202204413. (IF: 16.82)
- K13.** Novodárszki, G.; B. Szabó.; Auer, R.; Tóth, K.; Leveles, L.; Barthos, R.; Turczel, G.;  
Pásztai, Z.; Valyon, J.; Mihályi, M. R.; **Tuba, R.** “Propylene synthesis *via* isomerization–  
metathesis of 1-hexene and FCC olefins”  
*Catal. Sci. Technol.*, **2021**, *11*, 6257. (IF: 6.18)