

# **ÁTMENETIFÉMEK VÍZOLDHATÓ FÉMORGANIKUS KOMPLEXEI ÉS KATALITIKUS ALKALMAZÁSAIK**

MTA Doktori értekezés tézisei

*Kathó Ágnes*

Debreceni Egyetem  
Fizikai Kémiai Tanszék  
Debrecen, 2019.



## 1.Bevezetés és célkitűzés

A fenntartható fejlődéshez olyan eljárások kidolgozása szükséges, amelyek a jelenlegieknél kevésbé károsítják a környezetet. A zöld kémia 12 alapelvének egyike szerint a sztöchiometrikus reakciókat célszerű katalitikus úton lejátszódókra cserélni. A katalizátorokkal kapcsolatban a megfelelő hatékonyság és szelektivitás mellett elvárás az is, hogy a terméktől elkülöníthetők és ismételten felhasználhatóak legyenek. Az utóbbi igénypontok inkább a heterogén katalizátorokra jellemzőek, az első két kívánalom pedig a homogén változatok esetén teljesül nagyobb mértékben. Mindkét típus előnyeinek egyesítését remélik a kutatók a homogén katalizátorok heterogenizálásától. A szilárd fázishoz való rögzítés mellett egyre többen alkalmazzák a folyadék-folyadék, és ezen belül a vizes-szerves kétfázisú rendszereket is.

A víz ideális oldószer, mert olcsó, nagy mennyiségben fordul elő, színtelen, szagtalan, nagy hőkapacitású, egészségre ártalmatlan, nem gyúlékony, környezetbarát. A vizes-szerves kétfázisú rendszerek szempontjából az is előnyös, hogy a szerves oldószerek jelentős részével csak nagyon kis mértékben elegyedik. A vízzel igen korlátozottan elegyedő folyadékokban levő átalakítandó vegyület és a vízben oldott katalizátor érintkezéséhez intenzív keverés szükséges, melynek megszüntetésekor a két fázis könnyen szétválasztható. Ideális esetben a termék kizárólag a szerves fázisban lesz, a katalizátort tartalmazó vizes közeg pedig ismételten felhasználható. Az elv egyszerűnek tűnik, azonban a széles körűen használt, tercier foszfinokat tartalmazó átmenetifém katalizátorok legtöbbje nem oldódik vízben.

Az 1970-es évek elején a DE Fizikai Kémiai Tanszékének kutatói a Ru- és Rh-trifenilfoszfin komplexek vízoldható változatait állították elő oly módon, hogy a trifenilfoszfin helyett annak monoszulfonált származékát, a (3-szulfonátofenil)difenilfoszfin Na-sóját (*mtpms*-Na) alkalmazták ligandumként. A komplexeket elsőként vizes közegű hidrogénezésekben használták, és ezek az eredmények különösen nagy figyelmet kaptak akkor, amikor a butanal ipari előállításában a propén vizes-szerves kétfázisú hidrogénezéséhez katalizátorként a háromszorosan szulfonált trifenilfoszfin (*mtppts*-Na<sub>3</sub>) Rh-komplexét választották (Ruhrchemie-Rhône Poulenc eljárás).

Ma már szinte minden tercier foszfinnak ismert vízoldható változata, amelyeket általában valamilyen poláris csoport beépítésével nyernek. A katalitikus folyamatokban fellépő, az oldószer tulajdonságaihoz köthető jelenségek vizsgálatához azonban hasznosak az olyan semleges foszfinok, amelyekkel alkotott komplexek vizes és szerves közegben egyaránt oldódnak. E kedvező tulajdonságok jellemzőek az urotropin P-atomot tartalmazó analógjára,

az 1974-ben felfedezett 1,3,5-triaza-7-foszfadamantánra (pta) is. Közel húsz évig a fémionokkal való kölcsönhatását kizárólag szigorúan vízmentesített közegben vizsgálták, és munkám kezdetekor csak néhány Mo-, W- és Hg-komplexe volt ismert.

*Célom volt, hogy vizes közegben tanulmányozzam az 1,3,5-triaza-7-foszfadamantán és származékainak tulajdonságait, valamint előállítsam a vizes-szerves kétfázisú reakciókban (pl. hidrogénezés, transzferhidrogénezés, hidratálás, izomerizáció) katalizátorként alkalmazható átmenetifém komplexeit.*

*Terveim között volt ugyanezeknek a katalitikus folyamatoknak a mtpms-t tartalmazó Ru- és Rh-komplexekkel való tanulmányozása is annak érdekében, hogy a./ az ionos és a semleges foszfinokkal képzett katalizátorok tulajdonságait összehasonlíthassam; b./ a vizes közeg specifikus hatásait elemezhessem; c./ a reakciók kemoszelektivitását befolyásoló tényezőket megismerhessem. Sztereoselektív reakciók vizsgálata is szerepelt céljaim között, melynek kivitelezéséhez optikailag aktív aminosavakkal képzett vízoldható Ru-, Rh- és Ir-katalizátorokat választottam.*

*Törekedtem a katalizátorok szilárd fázishoz rögzítésére is annak reményében, hogy azok –a molekuláris forma előnyös tulajdonságainak megtartása mellett– szűrővel egyszerűen elkülöníthetők és ismételten felhasználhatók lesznek.*

## **2. Vizsgálati módszerek**

A katalizátorok előállításakor és oldataik jellemzésekor általában Schlenk-technikát alkalmaztunk, és védőgázként argont vagy nitrogént használtunk. A katalitikus reakciókat atmoszférikus H<sub>2</sub> nyomáson Schlenk-edényben, 2-10 bar nyomáson pedig nyomásálló üvegedényben végeztük. A fotokémiai méréseknél az oldatokat 150 W teljesítményű halogén lámpával világítottuk meg.

Az előállított komplexek oldatbeli szerkezetét leggyakrabban multinukleáris (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-, <sup>31</sup>P-, valamint <sup>19</sup>F-) NMR mérések révén ismertük meg, melyeket BRUKER DRX 360 és BRUKER AVANCE DRX 300 készülékeken kivitelezünk. Egyes reakciók pl. HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> hidrogénezésének követésére is alkalmaztuk az NMR spektroszkópiát, de a szerves termékek képződésének mértékét leggyakrabban HEWLETT-PACKARD 5890 Series II és Agilent 7890A típusú gázkromatográfokkal állapítottuk meg.

Az UV-VIS spektrumokat Jasco V-650 spektrofotométerrel, míg az infravörös spektrumokat univerzális ATR mintakezelő modullal ellátott Perkin Elmer Instruments Spectrum One FT-IR spektrométerrel vettük fel. Az ESI-MS mérésekhez BRUKER BioTOF

II ESI-TOF és VG Autospec tömegspektrométereket, az elemanalízisekhez pedig Elementar Vario Micro (CHNS) készüléket használtunk.

Az egykristály röntgendiffrakciós mérések legtöbbjét Dr. Bényei Attila végezte Enraf Nonius MACH3 négykörös egykristály diffraktométerrel, de néhány Ru-komplex szerkezetét az Almeriai Egyetemen (Spanyolország) határozták meg Bruker APEXCCD diffraktométerrel.

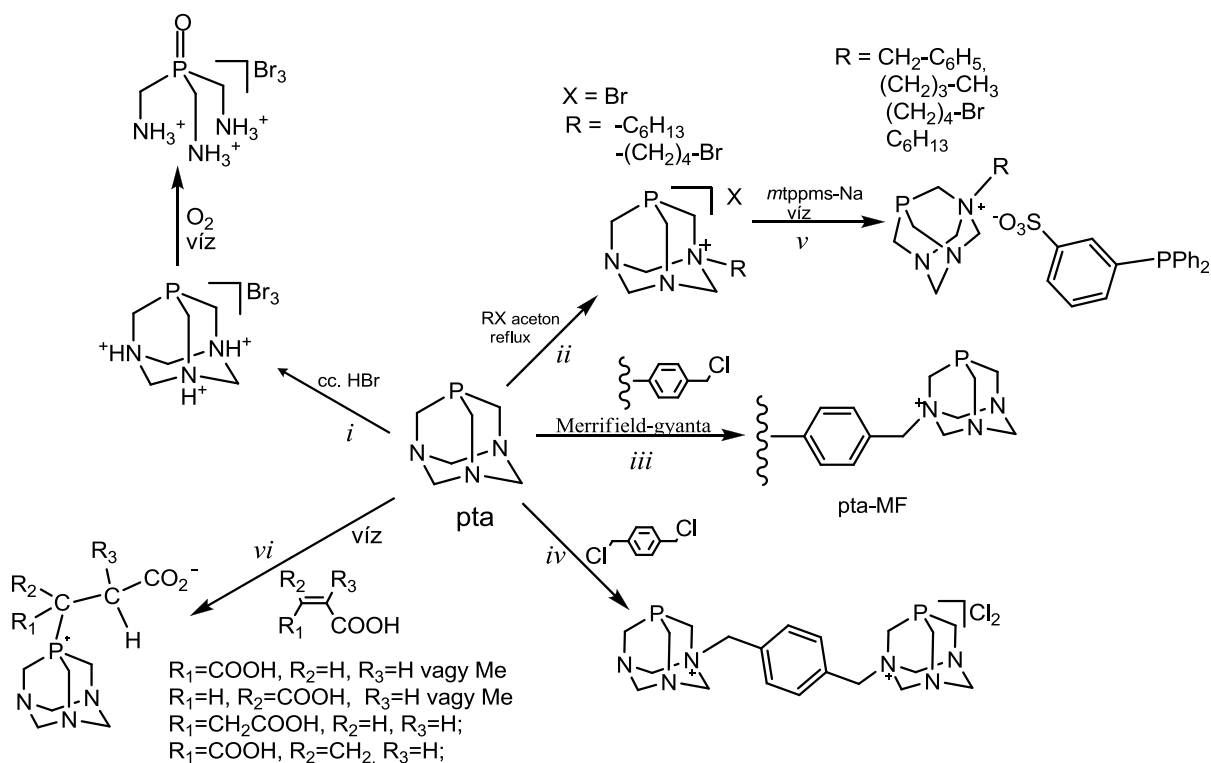
### 3. Új tudományos eredmények

#### **3.1. A monoszulfonált trifenilfoszfin és az 1,3,5-triaza-7-foszfadamentán származékai**

A pta új származékaihoz részben az vezetett, hogy ez a vegyület –az urotropinhoz hasonlóan– savakkal és alkilhalogenidekkel ammóniumsókká alakítható.

Új származékok képződtek azokban a kísérletekben is, amelyeket a katalitikus reakcióinkban alkalmazott szubsztrátumok (olefinek, aldehidek) és foszfinok közötti kölcsönhatások felderítése érdekében végeztem.

3.1.1. Az irodalomban általánosan elterjedt nézetrel szemben bizonyítottuk, hogy a pta-nak nemcsak egy, de mindhárom nitrogénje protonálható cc. HBr-ban (3.1. séma/i folyamat).



3.1. séma N-alkilezett pta származékok

Meghatároztuk a  $(\text{pta-H}_3)\text{Br}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ , valamint az ebből gyűrűfelnyílás és oxidáció révén képződő  $\{\text{O}=\text{P}(\text{CH}_2\text{NH}_3)_3\}\text{Br}_3$  molekulaszervezetét egykristály röntgendiffrakciós módszerrel. Elsőként határoztuk meg a benzilklorid és pta reakciójában képződő  $(\text{pta-Bn})\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$  és a  $(\text{pta-Bn})\text{Cl}\cdot\text{CH}_3\text{OH}$  szilárd fázisú molekulaszervezetét (3.1. séma/ii folyamatban  $\text{RX}=\text{BnCl}$ ). Igazoltuk, hogy a Merrifield-gyantának a  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$  csoportja is N-alkilezi a pta-t, aminek révén szilárd hordozón, kovalens kötéssel rögzített foszfint (pta-MF) nyertünk (3.1. séma/iii folyamat). Megállapítottuk, hogy két P-donoratomot tartalmazó vegyület állítható elő a pta és 1,4-bisz-(klórmetil)-benzol reakciójában (3.1. séma/iv folyamat), de az 1,4-dibrombután csak egy pta-t N-alkilez (3.1. séma/ii folyamat).

3.1.2. Megállapítottuk, hogy a benzil-, butil-, 4-bromobutil-, ill. hexil-bromiddal N-alkilezett pta a monoszulfonált trifenilfoszfínnal jól kristályosodó sókat alkot (3.1. séma/v folyamat), és meghatároztuk a  $(\text{pta-R})(\text{mtpms})$  sók szilárd fázisú szerkezetét. Kimutattuk, hogy a szulfonált trifenilfoszfínok guanidiniumionnal (guaH) is jól kristályosodnak annak köszönhetően, hogy a  $(\text{NH}_2\text{-C}(\text{NH}_2)\text{-NH}_2)^+$  és  $\text{SO}_3^-$  között H-kötések alakulnak ki. Elsőként írtuk le a  $\text{mtpms-guaH}$ , a  $\text{mtppts-guaH}_3$ , a  $\text{mtppts-guaH}_2\text{Na}$  valamint az  $\text{otppms-guaH}$  és a  $\text{mtppts-guaHNa}_2$  oxidjának szilárd fázisú molekulaszervezetét. A szulfonált foszfínoknak a röntgendiffrakciós adatokból számolt, a  $\text{PPh}_3$ -ét meghaladó térigényével értelmeztük, hogy a  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)]$  és a  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  komplexekhez képest miért csökken a megfelelő vízdoldható analógokban a hidrofil foszfin ligandumok száma.

3.1.3. Felismertük, hogy a pta nem, de a  $\text{mtpms}$  foszfóniumsókat képez alifás és aromás aldehidekkel. A  $\text{mtpms}$  és a telítetlen karbonsavak kölcsönhatásával kapcsolatban megállapítottuk, hogy az addícióra való hajlam malein-, fumar- és krotonsav irányában csökken, és ezzel értelmeztük, hogy ugyanezen szubsztrátumok  $[\text{RhCl}(\text{mtpms-Na})_3]$  által katalizált hidrogénezésekor ebben az irányban fokozódik a  $\text{mtpms}$ -felesleg okozta inhibíció. A pta és a telítetlen dikarbonsavak (malein-, fumar-, citrakon-, mezakon- glutakon- és itakonsav) reakcióinak kapcsán is rámutattunk arra (3.1. séma/vi folyamat), hogy a telítetlen dikarbonsavak geometriai izomerei közül a *transz*-változatok kevésbé reakcióképesek, és az addíció sebességét befolyásolja a  $\text{C}=\text{C}$  kötésben résztvevő C-atomok szubsztituáltságának foka is. Meghatároztuk a keletkezett foszfabetainok molekulaszervezetét egykristály röntgendiffrakciós módszerrel. Kimutattuk, hogy a glutakonsavval képzett adduktum és  $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$  reakciójában vízdoldható koordinációs polimer keletkezik, melynek szilárd fázisú molekulaszervezete alapján az Ag-ionok nemcsak a foszfabetain N-, ill. O-atomjaihoz koordinálódnak, de Ag-Ag kötés is kialakul.

### 3.2. Vízoldható foszfint tartalmazó átmenetifém komplexek előállítása, reakcióik H<sub>2</sub>-nel és/vagy Na-formiáttal vizes oldatokban

*A mtppps Ru-, Rh-, Pd- és Ni-ionokkal képzett komplexeit leggyakrabban úgy állítják elő, hogy a feleslegben alkalmazott tercier foszfint az adott fémion halogenidionokkal képzett sójával reagáltatják. Tekintve, hogy a pta (munkám kezdetekor alig ismert) komplexképző tulajdonságait össze kívántam hasonlítani a szulfonált trifenilfoszfinokéval, kézenfekvő volt ugyanezt a módszert követni. RuCl<sub>3</sub> helyett [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]-t, [RuHCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]-t, illetve vízben oldódó Ru(II)-vegyületeket is alkalmaztam kiindulási anyagként.*

*Fontosnak ígérkezett a komplexeknek a heterogenizálása, valamint reakcióik H<sub>2</sub>-nel és Na-formiáttal, mivel főként redukációs folyamatok katalizátoraként kívántam azokat alkalmazni.*

#### 3.2.1. Szulfonált trifenilfoszfint tartalmazó Ru(II)-komplexek

3.2.1.1. Kimutattuk, hogy a [ $\{\text{RuCl}(\text{mtppps-Na})_2\}_2(\mu\text{-Cl})_2$ ] vízben való oldása illetve H<sub>2</sub>-nel való reakciója egyaránt H<sup>+</sup> felszabadulásával jár. Mind pH-potenciometrikus, mind <sup>1</sup>H és <sup>31</sup>P NMR spektroszkópiai mérésekkel bizonyítottuk, hogy 1 bar H<sub>2</sub> nyomáson savas oldatban [HRuCl(mtppps-Na)<sub>3</sub>] és [ $\{\text{HRu}(\text{mtppps-Na})_2\}_2(\mu\text{-Cl})_2$ ] (~ 9/1 arányban), míg bázikus közegben *cisz, fac*-[H<sub>2</sub>Ru(H<sub>2</sub>O)(mtppps-Na)<sub>3</sub>] képződik. Felismertük, hogy NaI jelenlétében pH < 5 oldatokban [HRuI(mtppps-Na)<sub>3</sub>], míg NaHCO<sub>2</sub> vizes oldatában *transz*-[H<sub>2</sub>Ru(X)(mtppps-Na)<sub>3</sub>] (X=H<sub>2</sub>O, HCOO<sup>-</sup>) komplexek keletkeznek. Elsőként heterogenizáltuk szol-gél módszerrel a [ $\{\text{RuCl}(\text{mtppps-Na})_2\}_2(\mu\text{-Cl})_2$ ], a [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], a [RhCl(P)<sub>3</sub>] és a [IrCl(CO)(P)<sub>2</sub>] komplexeket (P=PPh<sub>3</sub>, mtppps-Na).

3.2.1.2. Kidolgoztunk egy, a [RuHCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] és mtppps-Na közötti ligandumcserén alapuló eljárást a [RuHCl(CO)(mtppps-Na)<sub>3</sub>] előállítására. Kimutattuk, hogy a komplex vízben való oldásakor a koordinált Cl<sup>-</sup> oldatba megy, és a [RuH(H<sub>2</sub>O)(CO)(mtppps-Na)<sub>3</sub>]BF<sub>4</sub><sup>-</sup> t független módszerrel is előállítottuk. Vizes oldatát hidroxidionnal, illetve Cl<sup>-</sup>-nal titrálva meghatároztuk a [RuH(OH)(CO)(mtppps-Na)<sub>3</sub>], illetve a [RuHCl(CO)(mtppps-Na)<sub>3</sub>] képződésére vonatkozó egyensúlyi állandókat.

3.2.1.3. Elsőként állítottunk elő vízoldható [RuCl<sub>3</sub>(NO)(P)<sub>2</sub>] komplexeket a K<sub>2</sub>[RuCl<sub>5</sub>NO] és P= mtppps-Na, mtppts-Na<sub>3</sub> reakciójában (P=mtppps-Na esetén RuCl<sub>3</sub>-t és szerves NO-forrást, N-metil-N-nitroso-*p*-toluol-szulfonamidot is használtunk). Megállapítottuk, hogy a komplexek hidroxidionnal [RuCl<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)(P)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> kationokká, míg H<sub>2</sub>-nel semleges oldatban, foszfin jelenlétében [HRu(NO)(P)<sub>3</sub>]-á alakulnak.

3.2.1.4. Megállapítottuk, hogy  $[\{(\eta^6\text{-arén})\text{RuCl}_2\}_2]$  és a Ru(II)-ionnal ekvivalens mennyiségű *mtpms-X* metanolos oldatában  $[(\eta^6\text{-arén})\text{RuCl}_2(\text{mtpms-X})]$  összetételű komplexek (arén =  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ ;  $\text{X}=\text{Na}$ , guaH) alakulnak ki, és a  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2(\text{mtpms-guaH})]$  szilárd fázisú molekulaszervezetét is meghatároztuk. Kimutattuk, hogy  $[\{(\eta^6\text{-arén})\text{RuCl}_2\}_2]$  és 4 ekv.  $\text{P}=\text{mtpms-Na}_3$  vizes oldataiban  $[(\eta^6\text{-arén})\text{RuCl}_2(\text{P})]$ ,  $[(\eta^6\text{-arén})\text{RuCl}(\text{H}_2\text{O})(\text{P})]^+$  és  $[(\eta^6\text{-arén})\text{RuX}(\text{P})_2]^+$  komplexek képződnek: inert atmoszférában  $\text{X}=\text{Cl}$ ,  $\text{H}_2$  jelenlétében azonban  $\text{X}=\text{H}$  összetételű részecskék is keletkeznek.

### 3.2.2. 1,3,5-triaza-7-foszfadamantánt (pta) és N-alkilezett származékait tartalmazó Ru(II)-, Rh(I)-, Pd(II)-, Pd(0)-, Ni(II) és Ni(0)-komplexek

3.2.2.1. Kimutattuk, hogy a pta vizes közegben redukálja a  $\text{Ni}^{2+}$ -t és a  $\text{Pd}^{2+}$ -t. Elsőként állítottuk elő a  $[\text{M}(\text{pta})_4]$  komplexeket, és a sósavas oldataikból kinyert  $[\text{M}(\text{pta-H})_4]\text{Cl}_4$  komplexeknek meghatároztuk a szilárd fázisú szerkezetét is ( $\text{M} = \text{Pd}, \text{Ni}$ ). Ugyancsak elsőként állítottuk elő a  $[\text{PdCl}(\text{pta})_3]\text{Cl}$ -t,  $[\text{PdCl}_2(\text{pta})_2]$ -t és a  $[\text{Ni}(\text{pta})_3(\text{NO})]\text{BPh}_4$ -t is, és az utóbbi kettőnek szintén meghatároztuk a molekulaszervezetét egykristály röntgendiffrakciós módszerrel.

3.2.2.2. Elsőként állítottunk elő pta-tartalmú Ru- és Rh-komplexeket. A  $[\text{RhCl}(\text{pta})_3]$  sósavas oldatából *cisz*- $[\text{RhCl}_2(\text{ptaH})_2]\text{Cl}$ -t izoláltunk, melynek a szilárd fázisú szerkezetét is megállapítottuk. Meghatároztuk a *cisz*- $[\text{RuCl}_2(\text{pta})_4]$ , a  $[\text{RuCl}_4(\text{ptaH})_2]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  és a *cisz*- $[\text{RuCl}_2(\text{pta})_2(\text{ptaH})_2]\text{Cl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  molekulaszervezetét is egykristály röntgendiffrakciós módszerrel. Megállapítottuk, hogy a  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  és négy ekvivalens pta közötti ligandumcsere *transz*- $[\text{RuCl}_2(\text{pta})_4]$ , a  $[\text{pta}]:[\text{Ru}]=3$  arány melletti pedig *mer,transz*- $[\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{pta})_3]$  keletkezéséhez vezet. Igazoltuk, hogy az utóbbi komplex kloridionnal *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{pta})_3]$ -t, sósavval pedig *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{pta-H})_3]^{2-}$ -t képez. Kimutattuk, hogy a *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{pta-H})_3]\text{Cl}_2$  fény hatására *fac*- $[\text{RuCl}_3(\text{pta-H})_3]\text{Cl}_2$  komplexszé alakul. Meghatároztuk mindkét izomer oldatbeli és szilárd fázisú molekulaszervezetét NMR-spektroszkópiás, illetve egykristály röntgendiffrakciós módszerekkel.

3.2.2.3. Kimutattuk, hogy a *mer,transz*- $[\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{pta})_3]$  vizes oldatában hő vagy fény hatására kétmagvú komplex képződik, és a  $[\{\text{Ru}(\text{pta})_3\}_2(\mu\text{-Cl})_3]\text{Cl}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  szilárd fázisú szerkezetét is meghatároztuk. Igazoltuk, hogy ugyanez a komplex jön létre akkor is, ha *cisz*- $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$  vagy a  $[\{(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2\}_2]$  vizes oldatait pta ( $n_{\text{pta}}/n_{\text{Ru}}=3$ ) jelenlétében besugározzuk. Megállapítottuk, hogy a *cisz*- $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$  és két ekvivalens alifás foszfin (P



= pta, (pta-Bn)Cl, (pta-Me)CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>) fénytől védett vizes oldataiban *cisz,cisz,transz*-[RuCl<sub>2</sub>(dmsO)<sub>2</sub>(P)<sub>2</sub>] komplexek keletkeznek, és a P = pta, (pta-H)Cl, (pta-Me)CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> ligandumokat tartalmazóknak meghatároztuk a molekulaszervezetét egykristály röntgendiffrakciós módszerrel.

3.2.2.4. Megállapítottuk, hogy a [ $\{(\eta^6\text{-arén})\text{RuCl}_2\}_2$ ] és 2 ekv. pta vizes oldatában [ $(\eta^6\text{-arén})\text{RuCl}(\text{X})(\text{pta})$ ] és [ $(\eta^6\text{-arén})\text{RuX}(\text{H}_2\text{O})(\text{pta})^+$ ], míg [pta]:[Ru]>2 esetén [ $(\eta^6\text{-arén})\text{Ru}(\text{pta})_2\text{X}^+$ ] kationok is képződnek (inert atmoszférában X=Cl, míg H<sub>2</sub> jelenlétében X=H). A [ $(\eta^6\text{-arén})\text{RuCl}_2(\text{pta})$ ] komplexeket szilárd formában is elkülönítettük, és közülük a [ $(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{Ru}(\eta^2\text{-O}_2\text{CO})(\text{pta})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ], a [ $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2(\text{pta})\cdot \text{H}_2\text{O}$ ] és a [ $(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2(\text{pta-Bn})\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ] molekulaszervezetét is meghatároztuk egykristály röntgendiffrakciós módszerrel. Felismertük, hogy az utóbbi komplex heterogenizált formája is előállítható a Merrifield-gyantához rögzített pta (ld. 3.1. séma/iii folyamat) és a [ $\{(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2\}_2$ ] reakciójában.

3.2.2.5. Kétmagvú Ru(II)-komplexet állítottunk elő a [ $\{(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2\}_2$ ] és 1,1'-[1,2-fenilénbisz(metilén)]bisz-3,5-diaza-1-azonia-7-foszfá-adamantán (ld. 3.1. séma/iv folyamat) reakciójában. Megállapítottuk, hogy a 3.1. séma/v folyamatban képzett (pta-Bn)(mtppps) ugyancsak hídligandumként kapcsolhat össze két ( $\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14}$ )Ru-egységet. Igazoltuk, hogy fele mennyiségű Ru-prekuzort alkalmazva egy lépésben állítható elő a vegyes ligandumú [ $(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}(\text{pta-Bn})(\text{mtppps-Na})\text{Cl}$ ].

### 3.3. Vízoldható Ru- és Rh-komplexek által katalizált reakciók

*A katalitikus reakciók sebességét és szelektivitását jelentősen befolyásolhatja, ha a szerves oldószert vízre, a katalizátort annak hidrofíl változatára cseréljük. Ennek előnyeit és hátrányait több folyamatban (pl. szorbinsav hidrogénezésében, allilbenzol izomerizálásában) vizsgáltam.*

*A tanulmányozott reakciók többségében a víz nemcsak oldószerként van jelen: pl. a nitrilek szelektív hidratálásában reaktáns is. A víz amfoter sajátosága pedig az allilvegyületek (allilbenzol, allilalkoholok) vizes-szerves kétfázisú izomerizálásában, illetve a telítetlen oxovegyületek hidrogénezésében kapott szerepet. Nemcsak hidrogénezési, de Na-formiátról történő H-átviteli reakciókat is vizsgáltam, és több katalizátor alkalmazásával tanulmányoztam a NaHCO<sub>3</sub> hidrogénezését Na-formiáttá: e redoxi folyamatok reakciópartnere ugyancsak a víz.*

3.3.1. Megállapítottuk, hogy a *cisz,cisz,transz*-[RuCl<sub>2</sub>(dms<sub>o</sub>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>] komplexek (P = pta, (pta-Bn)Cl, (pta-Me)OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>) katalizálják a nitrilek szelektív hidratálását amidokká. Felismertük, hogy a [RuCl<sub>2</sub>(dms<sub>o</sub>)<sub>4</sub>] sem önmagában, sem *mtp*ms jelenlétében nem aktív, ugyanakkor a 3 ekv. (pta-Bn)Cl-t is tartalmazó vizes oldata hatékonyabb, mint a *cisz,cisz,transz*-[RuCl<sub>2</sub>(dms<sub>o</sub>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>] komplexek bármelyike, és aktivitását levegő jelenlétében is több cikluson keresztül megőrzi. Kimutattuk, hogy [{(η<sup>6</sup>-arén)RuCl<sub>2</sub>}<sub>2</sub>]-t és (pta-Bn)Cl-t (n<sub>pta-Bn</sub>/n<sub>Ru</sub>=3) tartalmazó vizes oldatok is hasonló hatékonyságúak, és aktivitásuk felülmúlják az irodalomban leírt [(η<sup>6</sup>-arén)RuCl<sub>2</sub>(pta-Bn)]Cl komplexekét.

3.3.2. Kimutattuk, hogy a szorbinsav (*transz,transz*-hex-2,4-diénsav) szerves oldószerben kivitelezett, [RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] által katalizált hidrogénezése gyakorlatilag azonos konverziót és szelektivitást mutat, mint amilyen a vízben oldott K-szorbát [RhCl(*mtp*ms-Na)<sub>3</sub>] jelenlétében végzett redukciójára jellemző (a szulfonált trifenilfoszfin ligandumú komplexekkel végzett katalitikus reakciók esetében ez az első –és máig egyetlen– egyértelmű összehasonlítás a ligandum szulfonálásának hatására vonatkozóan). Megállapítottuk, hogy vizes/szerves kétfázisú rendszerben a szorbinsav [RhCl(*mtp*ms-Na)<sub>3</sub>] által katalizált redukciójakor mind a sebesség, mind a *transz*-hex-2-énsavra vonatkozó szelektivitás jelentősen megnő az egyfázisú reakciókhoz képest. E jelenséget azzal értelmeztük, hogy a *transz*-hex-2-énsav átmeneti védelmet talál a további hidrogénezéssel szemben a szerves fázisban mindaddig, amíg a sokkal reaktívabb szorbinsav el nem fogy.

3.3.3. Megállapítottuk, hogy az allilbenzol izomerizálását katalizálják a szől-gél módszerrel heterogénizált [RuCl<sub>2</sub>(P)<sub>3</sub>], [RhCl(P)<sub>3</sub>] és [IrCl(CO)(P)<sub>2</sub>] komplexek, és mind a PPh<sub>3</sub>-, mind a *mtp*ms-tartalmúak esetén az aktivitás Ru>Rh>Ir sorrend szerint változik. Igazoltuk, hogy ezt a reakciót a [Ru(*mtp*ms-Na)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub>] vizes oldata is elősegíti, a [RuCl<sub>2</sub>(pta)<sub>4</sub>] azonban hatástalan. Megállapítottuk, hogy a [Ru(*mtp*ms-Na)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub>] aktivitása függ a vizes oldat pH-jától, amit az izomerizálás π-allil mechanizmusa alapján értelmeztünk.

3.3.4. Felismertük, hogy a [Ru(*mtp*ms-Na)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub>], a [(η<sup>5</sup>-Cp)RuCl(pta-Me)<sub>2</sub>](OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, a [RuCl(C=C=CPh<sub>2</sub>)(*mtp*ms-Na)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub>], a [(η<sup>5</sup>-Cp)RuCl(pta-Me)<sub>2</sub>](OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub> és a [(η<sup>5</sup>-Cp)Ru(H<sub>2</sub>O)(pta-Me)<sub>2</sub>](OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub> katalizálják az allilalkoholok ketonokká való kétfázisú izomerizációját, és a reakciók konverziói függnak a foszfát pufferoldatok pH-jától. Megállapítottuk, hogy a pH>5 oldatokban észlelt sebességcsökkenés a komplexek és a HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> kölcsönhatásával hozható összefüggésbe.

3.3.5. Kimutattuk, hogy a  $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2(\text{pta})]$  és a  $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2(\text{pta-Bn})]\text{Cl}$  pH>10,5 oldatokban vagy  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  jelenlétében katalizálja az okt-1-én-3-ol izomerizálását. Igazoltuk, hogy a  $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2(\text{pta})]$ -t és 2 ekv.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -t tartalmazó oldat legalább öt cikluson keresztül megtartja az aktivitását. Hasonló stabilitást mutatott a komplex Merrifield-gyantán rögzített változata is, de a hatékonyság csökkent a homogén oldathoz képest. Megállapítottuk, hogy a szilárd formában is jellemzett  $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{Ru}(\eta^2\text{-O}_2\text{CO})(\text{pta})]$  nemcsak bázikus, de semleges oldatokban is hatékony, ami lehetőséget ad a lúgérzékeny allilalkoholok átalakítására.

3.3.6. Megállapítottuk, hogy *cisz,cisz,transz*- $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{P})_2]$  (P = pta, (pta-Me)OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, (pta-Bn)Cl) komplexek vizes oldatait atmoszférikus nyomású H<sub>2</sub> jelenlétében kis mértékben, de katalizálják az 1-oktén-3-ol izomerizációját oktán-3-onná. Felismertük, hogy lényegesen hatékonyabb a  $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ , amely főként a keton, de igen kis mértékben az oktán-3-ol képződését is elősegíti. Kimutattuk, hogy Na-formiátot használva az allilalkoholokból *cisz*- $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ , *cisz,cisz,transz*- $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{L})_2]$  (L = pta, (pta-Bn)Cl, (pta-Me)OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>) és *transz*- $[\text{RuCl}_2(\text{pta})_4]$  katalizátorokkal kizárólag a megfelelő keton képződik, és a komplexek katalitikus aktivitása ebben a sorrendben csökken.

3.3.7. Igazoltuk, hogy  $[\{(\eta^6\text{-arén})\text{RuCl}_2\}_2]$  (arén= C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>) és a vízoldható foszfinok (P=*mtppts*-Na<sub>3</sub>, pta) elősegítik a HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> formiáttá való hidrogénezését, és a katalitikus aktivitás a  $[(\eta^6\text{-arén})\text{RuH}(\text{P})_2]^+$  komplexeknek tulajdonítható. Megállapítottuk, hogy ugyanebben a reakcióban a  $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P})_2]$  (P= *mtpms*-Na, *mtppts*-Na<sub>3</sub>) komplexek katalitikus aktivitása a pH~7 oldatokban a legnagyobb: savasabb közegben csökken a HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> mennyisége, bázikusabb közegben pedig a katalizátorok  $[\text{RuCl}_3(\text{NO}_2)(\text{P})_2]^{2-}$  ionokká alakulnak.

3.3.8. Kimutattuk, hogy az optikailag aktív aminosavakat (aa) tartalmazó, királis  $[(\eta^n\text{-arén})\text{M}(\text{aa})\text{Cl}]$  (M=Ru, Rh, Ir) és  $[\{(\eta^n\text{-arén})\text{M}(\text{aa})\}_3](\text{BF}_4)_3$  komplexek (szol-gél módszerrel heterogenizált formában is) bázisok jelenlétében elősegítik az *izopropanol*ban oldott aceto- és propiofenonok redukcióját. Az acetofenon H-átviteli redukciójában ugyanazon aminosav esetén a katalitikus aktivitás Ru>Ir>Rh irányban változik, ugyanazon fémion esetén pedig a konverziót, de még inkább az enantioszelektivitást az aminosav térigénye, flexibilitása szabja meg. Bizonyítottuk, hogy *D*-aminosav esetén mindig (*S*)-, míg az *L*-ligandum esetén (*R*)-feniletanol képződik. Kimutattuk, hogy ugyanilyen körülmények között a *transz*-4-fenil-3-butén-2-onból főként telített keton, fahéjaldehidből pedig szelektíven fahéjalkohol képződik.

Felismertük, hogy a telítetlen aldehidek szelektíven telítetlen alkoholokká alakíthatók a komplexek 5M-os Na-formiáttal készült vizes oldataival is.

3.3.9. Kimutattuk, hogy Ru(II)-pta komplexet és Na-formiátot tartalmazó vizes oldatok (az irodalomban leírt  $[\{\text{RuCl}(\text{mtppps-Na})_2\}_2(\mu\text{-Cl})_2]$  komplexénél kisebb hatékonysággal) elősegítik az aldehidek alkoholokká való átalakulását *transz,mer*- $[\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{pta})_3]$ >*transz*- $[\text{RuCl}_2(\text{pta})_4]$ >*cisz-cisz-transz*- $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{pta})_2]$  sorrend szerinti katalitikus aktivitással. Felismertük, hogy az aldehidek  $[\{\text{Ru}(\text{mtppps-Na})_2\}_2(\mu\text{-Cl})_2]$  által katalizált redukciójának sebessége lényegesen megnövelhető, ha vizes-szerves kétfázisú rendszer helyett a szubsztrátumot, a Na-formiátot és a Ru(II)-*mtppps* katalizátort egyaránt oldatban tartó *izopropanol-víz* folyadékelegyet használunk. Igazoltuk, hogy a katalitikus hatás mindkét kísérleti elrendezésben a *transz,mer*- $[\text{H}_2\text{Ru}(\text{X})(\text{mtppps-Na})_3]$  (X= H<sub>2</sub>O, HCOO<sup>-</sup>) részecskéknek tulajdonítható. Bizonyítottuk, hogy a telített aldehidek  $[\text{RhCl}(\text{mtppps-Na})_3]$  által katalizált redukcióinak konverziói kétfázisú rendszerben és *izopropanol-víz* folyadékelegyekben csaknem azonosak, de az utóbbi közegben az α,β-telítetlen aldehidek C=C kötéseinek telítődése sokkal gyorsabb (a katalitikus aktivitást a *cisz,mer*- $[\text{H}_2\text{Rh}(\text{X})(\text{mtppps-Na})_3]$  részecskékhez rendeljük, ahol X= H<sub>2</sub>O, HCOO<sup>-</sup>).

3.3.10. Kimutattuk, hogy a fahéjaldehid  $[\{\text{Ru}(\text{mtppps-Na})_2\}_2(\mu\text{-Cl})_2]$  által katalizált, atmoszférikus H<sub>2</sub> nyomáson és szabad foszfin jelenlétében végzett, vizes-szerves kétfázisú redukciója pH-függő: pH<5 oldatokban telített aldehid, míg bázikusabb oldatokban fahéjalkohol képződik. Megállapítottuk, hogy a szelektivitás megváltozása azzal van összefüggésben, hogy a pH<5 oldatokban jelenlevő  $[\text{RuHCl}(\text{mtppps-Na})_3]$  a C=C, míg a bázikusabb oldatokban képződő *cisz,fac*- $[\text{RuH}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{mtppps-Na})_3]$  a C=O kötés telítését katalizálja. Felismertük, hogy savas oldatokban NaI hozzáadására nő a 3-fenil-propanal képződésének sebessége, mert az ilyen körülmények között keletkező  $[\text{RuHI}(\text{mtppps-Na})_3]$  aktívabb a C=C kötés redukciójában, mint a  $[\text{RuHCl}(\text{mtppps-Na})_3]$ . Igazoltuk, hogy a fahéjalkohol keletkezésének sebessége HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (vagy HCO<sub>2</sub><sup>-</sup>) adagolásával fokozható, mert ekkor a *cisz,fac*- $[\text{Ru}(\text{H})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{mtppps})_3]$ -nál aktívabb *transz*- $[\text{Ru}(\text{H})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{mtppps})_3]$  képződik.

#### **4. Az eredmények hasznosítási lehetőségei**

A propén hidroformilezésének vizes-szerves kétfázisú rendszerben való ipari megvalósítása óta felértékelődött minden adat, amely a folyamatban alkalmazott szulfonált trifenilfoszfinnal, valamint komplexeivel kapcsolatos, és lendületet kapott a vizes közeg speciális hatásainak

kutatása is. Ebbe az irányba hat az a törekvés is, hogy a szerves oldószerekben lejátszódó szintézisek vízben is kivitelezhetőek legyenek. A katalitikus reakcióinkhoz általában modell vegyületeket alkalmaztunk szubsztrátumként, de a levont következtetések a konkrét átalakuláson túlmutató eredményeket hozhatnak. Példaként említem a benzonitril hidratálására kidolgozott eljárásunkat, amit a –DE Szerves Kémiai Tanszék munkatársaival együttműködésben– alkalmaztunk a glikozil cianidok szelektív hidratálására is.

Napjainkban a fosszilis energiaforrások kimerülése miatt új energiatípusok felé fordul a figyelem. Egyre több érv szól a H<sub>2</sub> mellett (H<sub>2</sub>-alapú gazdaság) annak ellenére, hogy a gáz tárolása és szállítása nehézségeket okoz: biztonságosabb, ha pl. hangyasavat vagy annak sóit használjuk. Az általunk előállított komplexek egy része katalizálja a vízben oldott HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> hidrogénezését formiátionná, és aktív nemcsak a visszafelé irányuló folyamatban, de a formiátról történő H-átviteli reakciókban is, ezért ezekhez a területekhez is fontos adalékokat nyújthatnak a vizsgálataink.

Korábban szinte kizárólagosan a Pt-tartalmú komplexeket tartották alkalmasnak a rákos megbetegedések kezelésére, de ma már nagy reményeket fűznek a félszendvics Ru(II)-vegyületek terápiás hatásaihoz is. Párhuzamosan állítottuk elő a [(η<sup>6</sup>-C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>)RuCl<sub>2</sub>(pta)]-t P. Dyson kutatócsoportjával, de míg mi a komplex katalitikus tulajdonságait vizsgáltuk, addig ők elsősorban a biológiai hatását kezdték tanulmányozni. Munkásságuk révén e vegyület klinikai kipróbálás alatt van, és a várható gyógyászati alkalmazás miatt a komplexről minden ismeret, akár *in vitro* körülmények közötti reakciók eredményei is fontosak lehetnek.

## **5. Az értekezés alapjául szolgáló közlemények jegyzéke**

- K1. D.J. Darensbourg, F. Joó, M. Kannisto, Á. Kathó, J.H. Reibenspies: Water-Soluble Organometallic Compounds. 2. Catalytic Hydrogenation of Aldehydes and Olefins by New Water-Soluble 1,3,5-Triaza-7-phosphaadamantane Complexes of Ruthenium and Rhodium  
*Organometallics*, 11 (1992) 1990-1993.
- K2. A. Bényei, J.N.W. Stafford, Á. Kathó, D.J. Darensbourg, F. Joó: The Effect of Phosphonium Salt Formation on the Kinetics of Homogeneous Hydrogenations in Water utilizing a Rhodium meta-Sulfonatophenyl-diphenylphosphine Complex  
*J. Mol. Catal.*, 84 (1993) 157-163.
- K3. D.J. Darensbourg, F. Joó, Á. Kathó, J.N.W. Stafford, A. Bényei, J.H. Reibenspies: Nucleophilic Addition of a Water-Soluble Phosphine to Aldehydes. Isolation of (1-Hydroxyalkyl)-phosphonium Salts and the Crystal Structure of the (1-Methoxy-1-benzyl)-(m-sulphonatophenyl)-diphenylphosphonium Salt  
*Inorg. Chem.*, 33 (1994) 175-177.
- K4. D.J. Darensbourg, F. Joó, M. Kannisto, Á. Kathó, J.H. Reibenspies, D.J. Daigle: Water-Soluble Organometallic Compounds. 4. Catalytic Hydrogenation of Aldehydes in an Aqueous Two-Phase Solvent System Using a 1,3,5-Triaza-7-phosphaadamantane Complex of Ruthenium  
*Inorg. Chem.*, 33 (1994) 200-208.

- K5. H. Sertchook, D. Avnir, J. Blum, F. Joó, Á. Kathó, H. Schumann, R. Weinmann, S. Wernik: Sol-gel entrapped lipophilic and hydrophilic ruthenium-, rhodium-, and iridium-phosphine complexes as recyclable isomerization catalysts  
*J. Mol. Catal. A. Chem.*, 108 (1996) 153-160.
- K6. D.J. Darensbourg, T.J. Decuir, N.W. Stafford, J.B. Robertson, J.D. Draper, J.H. Reibenspies, Á. Kathó, F. Joó: Water-Soluble Organometallic Compounds. 6. Synthesis, Spectral Properties, and Crystal Structures of Complexes of 1,3,5-Triazaphosphaadamantane with Group 10 Metals  
*Inorg. Chem.*, 36 (1997) 4218-4226.
- K7. F. Joó, J. Kovács, A. Cs. Bényei, Á. Kathó: Solution pH: The Selectivity Switch in Aqueous Organometallic Catalysis. The Ruthenium-Sulfonated Phosphane-catalyzed Hydrogenation of Unsaturated Aldehydes  
*Angewandte Chemie*, 110 (1998) 1024-1026.  
*Angewandte Chemie Int. Ed. Engl.*, 37 (1998) 969-970.
- K8. F. Joó, J. Kovács, A. Cs. Bényei, Á. Kathó: The effects of pH on the molecular distribution of water soluble ruthenium(II) hydrides and its consequences on the selectivity of the catalytic hydrogenation of unsaturated aldehydes  
*Catal. Today*, 42 (1998) 441-448.
- K9. D. Carmona, F. J. Lahoz, R. Atencio, L. A. Oro, M. Pilar Lamata, F. Viguri, E. San José, C. Vega, J. Reyes, F. Joó, Á. Kathó: Trimerization of Cationic Fragments  $[(\eta\text{-ring})M(\text{Aa})]^+$   $[(\eta\text{-ring})M=(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}, (\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}, (\eta^6\text{-}p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{-}i\text{-Pr})\text{Ru}; \text{Aa}=\alpha\text{-amino acidate}]$  with Chiral Self-Recognition: Synthesis, Characterization, Solution Studies and Catalytic Reactions of the Trimers  $\{[(\eta\text{-ring})M(\text{Aa})]_3\}(\text{BF}_4)_3$   
*Chem. Eur. J.*, 5 (1999) 1544-1564.
- K10. Á. Kathó, D. Carmona, F. Viguri, C. D. Remacha, J. Kovács, F. Joó, L. A. Oro: Enantioselective hydride transfer hydrogenation of ketones catalyzed by  $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})\text{Ru}(\text{aminoacidato})\text{Cl}]$  and  $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})\text{Ru}(\text{aminoacidato})]_3(\text{BF}_4)_3$  complexes  
*J. Organomet. Chem.*, 593-594 (2000) 299-306.
- K11. Á. Kathó, A.C. Bényei, F. Joó, M. Sági: Formation and solid state structures of highly crystalline guanidinium salts of sulfonated tertiary phosphanes  
*Adv. Synth. Catal.*, 344 (2002) 278-282.
- K12. Á. Kathó, Zs. Opre, G. Laurency, F. Joó: Water-soluble analogs of  $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]$  and their catalytic activity in the hydrogenation of carbon dioxide and bicarbonate in aqueous solution  
*J. Mol. Catal. A. Chem.*, 204-205 (2003) 143-148.
- K13. H. Horváth, G. Laurency, Á. Kathó: Water-soluble  $(\eta^6\text{-arene})\text{ruthenium(II)-phosphine}$  complexes and their catalytic activity in the hydrogenation of bicarbonate in aqueous solution  
*J. Organomet. Chem.*, 689 (2004) 1036-1045.
- K14. G. Papp, H. Horváth, Á. Kathó, F. Joó: Aqueous Organometallic Chemistry. Synthesis and Solution Equilibria of Trisodium Carbonylchlorotris[3-(diphenylphosphino- $\kappa P$ )benzenesulfonato]-hydridoruthenate(3-)  $([\text{RuH}(\text{Cl})(\text{CO})\{m\text{-}(\text{Ph}_2\text{P})\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{Na}\}_3])$  and Trisodium-Aquacarbonyltris[3-(diphenylphosphino- $\kappa P$ )benzenesulfonato]-hydridoruthenate(2-)Tetrafluoroborate(1-),  $[(\text{RuH}(\text{CO})(\text{H}_2\text{O})\{m\text{-}(\text{Ph}_2\text{P})\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{Na}\}_3)]\text{BF}_4$   
*Helvetica Chimica Acta*, 88 (2005) 566-573.
- K15. T. Campos-Malpartida, M. Fekete, F. Joó, Á. Kathó, A. Romerosa, M. Saoud, W. Wojtków: Redox Isomerization of Allylic Alcohols Catalysed by Water-soluble Ruthenium Complexes in Aqueous Systems  
*J. Organometal. Chem.*, 693 (2008) 468-474.

- K16. A. Udvardy, Á. Kathó: Hydrogenation Of Sorbic Acid In Mono- And Biphasic Systems Catalyzed By Rh(I)- Phosphine Complexes  
*React. Kinet. Catal. Lett.*, 95 (2008) 81-87.
- K17. B. Gonzalez, P. Lorenzo-Luis, M. Serrano-Ruiz, É. Papp, M. Fekete, K. Csépké, K. Ósz, Á. Kathó, F. Joó, A. Romerosa: Catalysis of redox isomerization of allylic alcohols by  $[\text{RuCl}(\text{Cp})(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$  and  $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{Cp})(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3$ . Unusual influence of the pH and interaction of phosphate with catalyst on the reaction rate  
*J. Mol. Catal. A. Chem.*, 326 (2010) 15-20.
- K18. A. Udvardy, A. Cs. Bényei, Á. Kathó: The dual role of cis- $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$  in the synthesis of new water-soluble Ru(II)-phosphane complexes and in the catalysis of redox isomerization of allylic alcohols in aqueous-organic biphasic systems  
*J. Organomet. Chem.*, 717 (2012) 116-122.
- K19. A. Udvardy, A. Cs. Bényei, P. Juhász, F. Joó, Á. Kathó: Two in one: Charged tertiary phosphines held together by ionic or covalent interactions as bidentate phosphorus ligands for synthesis of half-sandwich Ru(II)-complexes  
*Polyhedron*, 60 (2013) 1-9.
- K20. E. Bolyog-Nagy, A. Udvardy, F. Joó, Á. Kathó: Efficient and selective hydration of nitriles to amides in aqueous systems with Ru(II)- phosphatrotropine catalysts  
*Tetrahedron Letters*, 55 (2014) 3615-3617.
- K21. I. Szatmári, G. Papp, F. Joó, Á. Kathó: Unexpectedly fast catalytic transfer hydrogenation of aldehydes by formate in 2-propanol-water mixtures under mild conditions  
*Catal. Today*, 247 (2015) 14-19.
- K22. Á. Kathó, I. Szatmári, G. Papp, F. Joó: Effect of 2-Propanol on the Transfer Hydrogenation of Aldehydes by Aqueous Sodium Formate using a Rhodium(I)-Sulfonated Triphenylphosphine Catalyst  
*Chimia*, 69 (2015) 339-344.
- K23. A. Udvardy, M. Purgel, T. Szarvas, F. Joó, Á. Kathó: Synthesis and structure of stable water-soluble phosphonium-alkanoate zwitterions derived from 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane  
*Structural Chemistry*, 26 (2015) 1323-1334.
- K24. E. Bolyog-Nagy, A. Udvardy, Á. Barczáné-Bertók, F. Joó, Á. Kathó: Facile synthesis of  $[\text{Ru}(\eta^2\text{-O}_2\text{CO})(\text{pta})(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})]$ , an outstandingly active Ru(II) half-sandwich complex for redox isomerization of allylic alcohols  
*Inorg. Chim. Acta*, 455 (2017) 514-520.
- K25. A. Udvardy, M. Serrano-Ruiz, V. Passarelli, E. Bolyog-Nagy, F. Joó, Á. Kathó, A. Romerosa: Synthesis and catalytic activity of new, water-soluble mono- and dinuclear ruthenium(II) complexes containing 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane: study of the effect of the visible light  
*Inorg. Chim. Acta*, 470 (2018) 82-92.
- K26. I. Szatmári, G. Papp, F. Joó, Á. Kathó: Promoter effect of bicarbonate in hydrogenation of cinnamaldehyde catalyzed by a water-soluble Ru(II)-phosphine complex  
*Inorg. Chim. Acta*, 472 (2018) 302-306.