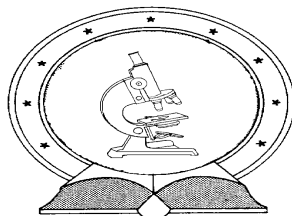


DE TTK



1949

**Vízoldható Ru(II)- és Rh(I)-foszfin komplexek szintézise és
alkalmazása kétfázisú katalízisben**

Egyetemi doktori (PhD) értekezés

a szerző neve: Udvardy Antal
témavezető neve: Dr. Kathó Ágnes

DEBRECENI EGYETEM
Természettudományi Doktori Tanács
Kémia Doktori Iskola
Debrecen, 2013

Ezen értekezést a Debreceni Egyetem Természettudományi Doktori Tanács
Kémia Doktori Iskola Reakciókinetika és katalízis programja keretében
készítettem a Debreceni Egyetem természettudományi doktori (PhD)
fokozatának elnyerése céljából.

Debrecen,.....

.....

a jelölt aláírása

Tanúsítom, hogy Udvardy Antal doktorjelölt 2008 - 2011. között a fent
megnevezett Doktori Iskola Reakciókinetika és katalízis programjának
keretében irányításommal végezte munkáját. Az értekezésben foglalt
eredményekhez a jelölt önálló alkotó tevékenységével meghatározóan
hozzájárult. Az értekezés elfogadását javaslom.

Debrecen,

.....

a témavezető aláírása

**Vízoldható Ru(II)- és Rh(I)-foszfin komplexek szintézise és
alkalmazása kétfázisú katalízisben**

Értekezés a doktori (Ph.D.) fokozat megszerzése érdekében
a kémia tudományágban

Írta: Udvardy Antal okleveles vegyész

Készült a Debreceni Egyetem Kémia Doktori Iskolája
(Reakciókinetika és katalízis programja) keretében

Témavezető: Dr. Kathó Ágnes

A doktori szigorlati bizottság:

elnök: Dr.
tagok: Dr.
Dr.

A doktori szigorlat időpontja:

Az értekezés bírálói:

. Dr.
Dr.

A bírálóbizottság:

elnök: Dr.
tagok: Dr.
Dr.
Dr.
Dr.

Az értekezés védésének időpontja:

TARTALOMJEGYZÉK

1. BEVEZETÉS ÉS CÉLKITŰZÉS	1
2. IRODALMI ELŐZMÉNYEK	3
2.1. Ru- és Rh-trifenilfoszfin komplexek és katalitikus tulajdonságai	3
2.1.1. A trifenilfoszfin és vízzeloldható változatainak tulajdonságai	3
2.1.2. A szulfonált trifenilfoszfin Ru- és Rh-komplexei, és azok katalitikus tulajdonságai	5
2.2. 1,3,5-triaza-7-foszfaadamantán és átmenetifém-komplexei	10
2.2.1. A pta és származékai	10
2.2.2. A pta átmenetifémionokkal képzett komplexei	17
2.2.3. A pta Ru-komplexei és azok katalitikus alkalmazásai	19
3. ANYAG ÉS MÓDSZER	22
3.1 Felhasznált anyagok, vegyszerek	22
3.2. Előállított vegyületek	23
3.2.1. A foszfóniumsók előállítása	23
3.2.1.1. <i>A maleinsavanhidrid és pta reakciója</i>	23
3.2.1.2. <i>A glutakonsav és pta reakciója</i>	24
3.2.2. A pta N-alkil származékainak előállítása	24
3.2.2.1. <i>{pta-(OH-etil)}Br</i>	25
3.2.2.2. <i>{pta-(etilacetáto)}Br</i>	25
3.2.2.3. <i>(4-bromobutil-pta)Br</i>	26
3.2.2.4. <i>(pta-Hexil)Br</i>	26
3.2.2.5. <i>{(pta)-CH₂-C₆H₄-CH₂-(pta)}Cl₂</i>	27
3.2.3. A szerves ionpárt tartalmazó vegyületek előállítása	28
3.2.3.1. <i>(pta-Bn)(mtppps)</i>	28
3.2.3.2. <i>(pta-Butil)(mtppps)</i>	28
3.2.3.3. <i>(pta-Hexil)(mtppps)</i>	29
3.2.3.4. <i>(4-bromobutil-pta)(mtppps)</i>	30
3.2.4. A félszendvics Ru-komplexek előállítása	30
3.2.4.1. <i>[(η⁶-C₁₀H₁₄)RuCl(pta-Bn)(mtppps)]Cl</i>	30
3.2.4.2. <i>[(η⁶-C₁₀H₁₄)RuCl₂(pta-Bn)][(η⁶-C₁₀H₁₄)RuCl₂(mtppps)]</i>	31
3.2.5. <i>[(η⁶-C₁₀H₁₄)RuCl₂}(μ-{(pta)-CH₂-C₆H₄-CH₂-(pta)})}{(η⁶-C₁₀H₁₄)RuCl₂}]Cl₂ előállítása</i>	32
3.2.6. A Ru(II)-dmsó komplexek előállítása	33
3.2.6.2. <i>cisz-cisz-transz-[RuCl₂(dmsó)₂(pta)₂]</i>	33
3.2.6.3. <i>cisz-cisz-transz-[RuCl₂(dmsó)₂(pta-H)₂]Cl₂</i>	34

3.2.6.4. <i>cisz-cisz-transz-[RuCl₂(dms_o)₂(pta-Bn)₂]Cl₂</i>	35
3.2.6.5. <i>cisz-cisz-transz-[RuCl₂(dms_o)₂(pta-Me)₂](CF₃SO₃)₂</i>	35
3.2.7. A pta-t tartalmazó Ru(II)-kloro komplexek előállítása	36
3.2.7.1. <i>[RuCl₂(H₂O)(pta)₃]</i>	36
3.2.7.2. <i>[RuCl₃(pta-H)₃]Cl₂</i>	37
3.2.7.3. <i>[(pta)₃Ru(μ-Cl)₃Ru(pta)₃]Cl</i>	37
3.3. Kísérleti módszerek	38
3.3.1. Katalitikus kísérletek	38
3.3.1.1. <i>Reakciók H₂-gázzal</i>	38
3.3.1.2. <i>Hidrogénátviteli reakciók</i>	39
3.3.2. A szerves termékek mennyiségének meghatározása	40
3.3.3. A ligandumok és a komplexek összetételének, szerkezetének vizsgálata	40
3.3.4. A p <i>K</i> értékek meghatározása ³¹ P-NMR titrálással	41
3.3.5. Fotokémiai mérések	42
4. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELEÉSÜK	43
4.1. Szorbinsav hidrogénezése egy- és kétfázisú rendszerekben [RhCl(PPh₃)₃] és [RhCl(mtp_pms-Na)₃] katalizátorokkal	43
4.1.1. A szorbinsav hidrogénezése [RhCl(PPh ₃) ₃] katalizátorral egyfázisú rendszerben	43
4.1.2. A víz hatása a szorbinsav és metilészterének [RhCl(PPh ₃) ₃] által katalizált hidrogénezésére	44
4.1.3. A szorbinsav hidrogénezése egy- és kétfázisú rendszerekben [RhCl(mtp _p ms-Na) ₃] katalizátorral	46
4.2. A pta és származékainak Ag(I), és Ru(II)-komplexei	49
4.2.1. A pta származékok előállítása	49
4.2.1.1. <i>A foszfor atomon módosított pta származékok előállítása</i>	49
4.2.1.2. <i>A pta reakciója tömény HBr-oldattal</i>	54
4.2.1.3. <i>Az N-alkilezett pta-származékok</i>	56
4.2.1.4. <i>Vízoldható foszfinok által alkotott ionpárok</i>	59
4.2.2. Vízzoldható félszendvics Ru(II)-foszfin komplexek	62
4.2.2.1. <i>Félszendvics Ru(II)-komplexek előállítása ionpárokkal</i>	62
4.2.2.2. <i>Félszendvics Ru(II)-komplexek előállítása a {pta}-CH₂-C₆H₄-CH₂-(pta) Cl₂ vegyülettel</i>	68
4.2.3. A [RuCl ₂ (dms _o) ₄]-ből előállított új Ru(II)-pta komplexek	69
4.2.3.1. <i>A cisz-[RuCl₂(dms_o)₄] reakciói vízzoldható foszfinokkal</i>	69
4.2.3.2. <i>A [RuCl₂(dms_o)₂(pta)₂] protonálódása</i>	73

4.2.3.3. <i>A cisz-[RuCl₂(dmsO)₄] reakciója N-alkil pta-származékokkal</i>	75
4.2.4. A kétmagvú [(pta) ₃ Ru(μ-Cl) ₃ Ru(pta) ₃]Cl előállítása és jellemzése	78
4.2.5. A [RuCl ₂ (H ₂ O)(pta) ₃] előállítása és jellemzése	81
4.3. Ru(II)-pta komplexek katalitikus hatásai	83
4.3.1. Aldehyde kétfázisú redukciója Ru(II)-pta komplexekkel	83
4.3.2. Allil-alkoholok átalakítása Ru(II)-komplexekkel	85
4.3.2.1. <i>Allil-alkoholok redox izomerizálása hidrogéngázzal</i>	85
4.3.2.2. <i>Allil-alkoholok redox izomerizálása Na-formiáttal</i>	87
5. ÖSSZEFOGLALÁS	13
6. SUMMARY	91
7. IRODALOM	96
8. PUBLIKÁCIÓS LISTA	117
9. MELLÉKLETEK	

A dolgozatban szereplő rövidítések és triviális elnevezések magyarázata

Cp: ciklopentadienil

dihidro-fahéjalkohol: 3-fenil-propanal

dmsó: dimetil-szulfoxid

ESI: elektropray ionizáció

Fahéjaldehid: (2E)-3-fenilprop-2-én-1-on

Fahéjalkohol: (2E)-3-fenilprop-2-én-1-ol

Fumársav: *transz*-buténdikarbonsav

Maleinsav: *cisz*-buténdikarbonsav

PPh₃: trifenilfoszfin

THF: tetrahidrofurán

TOF: a szubsztrám azon moljainak száma, amelyet 1 mol katalizátor 1 óra alatt átalakít (h^{-1})

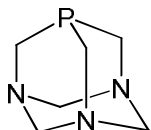
Szorbinsav: *transz-transz*-hex-2,4-diénsav

(mtpms-Na): 3-difenilfoszfinobenzolszulfonsav nátrium-sója

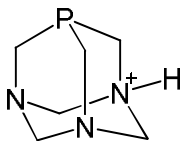
(mtppts-Na₃): 3,3',3''-foszfinotriilbenzolszulfonsav nátrium-sója

C₁₀H₁₄: *p*-cimol (1-metil-4-izopropilbenzol)

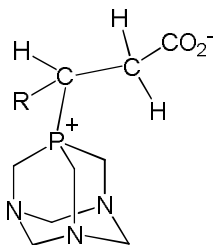
Foszfa-urotropinok



pta: 1,3,5-triaza-7-foszfatriciklo-
[3.3.1.1]dekán

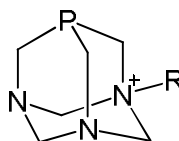


pta-H: 1-azonia-3,5-diaza-7-foszfatriciklo-
[3.3.1.1]dekán



pta-Bor: R = COOH

pta-Glut:
R = CH₂COOH



pta-Me: R = -CH₃

pta-Etil: R = -CH₂-CH₃

pta-Propil: R = -(CH₂)₂-CH₃

pta-Butil: R = -(CH₂)₃-CH₃

pta-Hexil: R = -(CH₂)₅-CH₃

pta-Bn: R = -CH₂C₆H₅

pta-OH-etil: R = -CH₂-OH

pta-etilacetáto:

R = -CH₂-CO₂-CH₂-CH₃

Köszönetnyilvánítás

Őszinte tisztelettel és szeretettel köszönöm meg témavezetőmnek, Dr. Kathó Ágnes tudományos főmunkatársnak hasznos tanácsait, javaslatait, folyamatos segítségét és állandó türelmét, melyek a szakdolgozói és doktori munkámat végigkísérték. Szeretném megköszönni mindazt a tudást és tapasztalatot, amit az évek során átadott az oktatás és a kutatás területén.

Tisztelettel köszönöm Dr. Joó Ferenc volt tanszékvezető egyetemi tanárnak, akadémikusnak, hogy munkámat végig figyelemmel kísérte, és hasznos tanácsaira a nap 24 órájában számíthattam.

Köszönöm a segítséget Dr. Bényei Attila egyetemi docensnek a röntgen-szerkezetek megfejtéséhez nyújtott segítségét, valamint hasznos tanácsait a kémia és az élet területén.

Köszönetet mondok Prof. Dr. Antonio Romerosanak, hogy lehetővé tette Spanyolországi tartózkodásomat.

Köszönöm Dr. Papp Gábor tudományos munkatársnak minden segítségét.

Külön köszönet illeti Dr. Póta György egyetemi docent, hogy sok hasznos tanáccsal látott el az egyetemi és doktoranduszként eltöltött éveim alatt.

Köszönöm Dr. Ósz Katalinnak a pH potenciometrikus és az NMR titráláshoz pK -k meghatározásához nyújtott segítségét, és a munka során felmerülő kérdések alapos megválaszolásához.

Köszönöm Józsa Éva PhD hallgatónak a folyamatos segítségét a munkám során.

Megköszönöm Torma Krisztiánnak és Voronova Krisztinának a baráti légkört, és munkám során nyújtott segítséget.

Köszönet illeti Dr. Horváth Henrietta, Dr. Czégény Csilla Enikőt, Dr. Purgel Mihályt, Nagy Evelint a kutatásaim idején nyújtott segítségükért.

Külön köszönöm Dr. Horváth Henriettának a dolgozat megírásához adott hasznos tanácsait.

Köszönöm Szikora Dánielnek támogatását és türelmét. Ugyancsak köszönetet mondok Katona Annamáriának, hogy hasznos tanácsaival segítette a dolgozat megírását.

Köszönöm édesanyámnak szeretetét és a hosszú éveken át nyújtott támogatását. Feleségemnek, Seprényi Kingának a nyugodt és kiegyensúlyozott családi légkört, amelyről mindvégig gondoskodott.

Végül pedig megköszönöm Szüle Ferencnének és Varga Ferencnének, hogy a kémia felé tereltek az általános iskolában. Nélkülük nem ismerhettem volna meg a természettudományok szépségeit.

A munka az OTKA 101372, TÁMOP-4.2.1/B-09/1/KONV-2010-0007, TÁMOP-4.2.2/B-10/1/KONV-2010-0024, és a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0043 számú ENVIKUT projekt keretében, az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.



1. Bevezetés és célkitűzés

Az ideális katalizátor enyhe körülmények között aktív, szelektív, könnyen elválasztható a termékektől és újrahasznosítható további katalitikus folyamatokban. Míg az első két jelző általában a homogén katalizátorokra jellemzőbb, addig a könnyű elválaszthatóság és az ismételt felhasználás többnyire a heterogén katalizátorok tulajdonságai közé tartozik. Világszerte sokan foglalkoznak a kétféle katalizátor előnyeinek egyesítésével.

Ennek egyik megoldása az, hogy a katalizátort – az átalakítandó vegyületet tartalmazó szerves folyadékkal igen korlátozottan elegyedő közegben – pl. vízben oldják. A katalitikus reakció csak intenzív keverés hatására játszódik le, majd annak megszüntetése után a két fázis ülepítéssel elválasztható: optimális esetben a szerves fázis a terméket, a víz pedig a katalizátort tartalmazza. A vizes-szerves kétfázisú katalízis alapjait a DE Fizikai Kémiai Tanszéken rakták le, amikor a széles körben használt Wilkinson-katalizátor, a $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ vízdékony változatáról bizonyították, hogy az vizes közegben is képes hidrogénezní a telítetlen karbonsavakat.

Számos hidrogénezési reakciót vizsgáltak már a $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ vagy a $[\text{RhCl}(\text{mtpmms-Na})_3]$ (mtpmms-Na = monoszulfonált trifenilfoszfin Na-sója) jelenlétében, de kevés azon tanulmányok száma, amely az egy-, illetve a kétfázisú reakciók katalitikus sajátosságainak azonos körülmények közötti összehasonlítására törekszik. A szorbinsav (*transz-transz*-hex-2,4-diénsav) redukciója gyakorlati szempontból is fontos folyamat, mert a részlegesen hidrogénezett termékeket, valamint azok észtereit a kozmetikai ipar hasznosítja. *Célul tűztem ki annak vizsgálatát, hogy milyen körülmények segítik elő a transz-hex-2-énsav képződését a Rh(I)-trifenilfoszfin komplexek által katalizált hidrogénezésekben.*

Az oxidációra hajlamos trifenilfoszfinokkal szemben az égésgátló vegyületként kifejlesztett triciklusos foszfin, az 1,3,5-triaza-7-foszfaadamantán (pta) kevésbé oxigénérzékeny, így az inert atmoszféra használata gyakran elhagyható. Különbség az is, hogy míg a foszfinok alkil-halogenidekkel általában foszfóniumsókat képeznek, addig a pta N-alkileződik. A szulfonált trifenilfoszfinok foszfóniumsókat alkotnak telítetlen karbonsavakkal is, ezért felvetődött a kérdés, hogy *a pta és az aktivált olefinek reakcióiban képződnek-e foszfóniumsók?*

Számos N-alkilezett pta ismert, de alig van közöttük olyan, amelynek az oldalláncában további funkcionálisra alkalmas csoport található. Ilyen, *új N-alkil származékok előállítására mellett arra is vállalkoztam, hogy vizsgáljam a mtpms ionnal képzett sóik komplexképző sajátosságait.*

A pta-származékokkal különböző egy- és kétmagvú Ru(II)-komplexeket állítottam elő. Az irodalomból ismert *transz-[RuCl₂(pta)₄]*, valamint a Ru-forrásként használt *[RuCl₂(dms)₄]* egyaránt fényérzékeny, így *célszerű volt az általam előállított [RuCl₂(dms)₂L₂] (L = pta, illetve annak N-alkilezett származékai) komplexek fény hatására bekövetkező reakcióit tanulmányozni. Vizsgálni kívántam az új komplexek katalitikus aktivitását is mind aldehidek redukciójában, mind allil-alkoholok izomerizációjában.*

2. IRODALMI ELŐZMÉNYEK

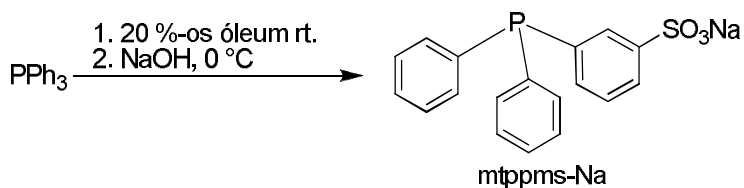
2.1. Ru- és Rh-trifenilfoszfin komplexek és katalitikus tulajdonságai

2.1.1. A trifenilfoszfin és vízdoldható változatainak tulajdonságai

Az átmenetifém-katalízisben igen gyakran alkalmazott trifenilfoszfin (PPh₃) tartalmazó [RuCl₂(PPh₃)₃] és [RhCl(PPh₃)₃] komplexeket úgy tették vízdoldhatóvá, hogy a ligandumot annak ionos változatával helyettesítették.

Ma már szinte minden jelentősebb foszfinnak ismert a szulfonált vagy más poláris csoporttal (karboxilát, foszfonát, ammónium, guanidinium) módosított változata [1]. A töltés kialakításával a ligandumok szilárd hordozóra rögzítésére is lehetőség nyílt [2a,b,c].

Elsőként a monoszulfonált ligandumot *mtppps*-Na állították elő a trifenilfoszfin óleummal történő szulfonálásával (2.1.1.a ábra) [3].



2.1.1.a ábra: A *mtppps* előállítása

A 2.1.1.a ábrán feltüntetettnél intenzívebb körülmények között a trifenilfoszfin mindhárom fenilcsoportja szulfonálható, a terméket *mtppts*-ként rövidítik az irodalomban [4].

Bár a (*mtppps*-Na)-t már 1958-ban előállították, az anion molekulaszervezetét csak 1997-ben tudták meghatározni oly módon, hogy ellenionként benziltriethylammónium kationt használtak [5a]. A *mtppps* és a *mtppts* guanidinium- [5b,c], illetve imidazoliumionnal képzett sóinak a

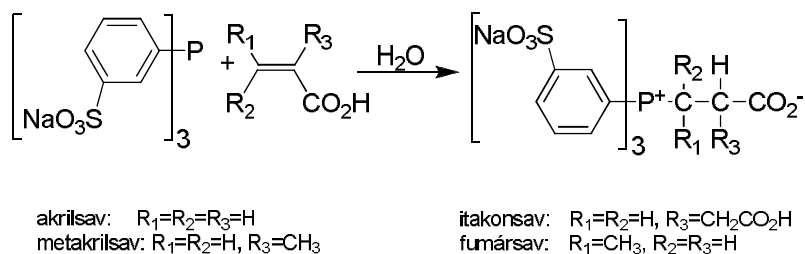
szerkezeteit ugyancsak felderítették [5d]. 2010-ben arra is rámutattak, hogy a (mtppps-Na) is jól kristályosítható, ha az oldatból sikerül eltávolítani a szulfonálást elkerülő PPh₃-t [5e].

Gulyás és munkatársai 2008-ban számoltak be arról, hogy ellentétes töltésű szubsztituensekkel (SO₃⁻, és NH₃⁺) módosított trifenilfoszfinok még erősen poláris közegben is ionpárt alkotnak egymással, azonban az ionpár szerkezetét nem határozták meg [6]. Eddig összesen hat olyan só kristályszerkezetét ismerjük, amelyben az anion mtppps.

A molekulászerkezeti adatokból az is kiszámítható, hogy a szulfonálás növeli a PPh₃ Tolman-féle kúpszögét. Ez annak a kúpnak a nyílásszögét jelenti, amely – adott geometriai elrendezésben – a központi fématomtól kiindulva a teljes ligandumot lefedi. Ez a szög a trifenilfoszfin esetén 141,5 °, míg a mtppps esetén 170,6 ° és a mtppts esetén 170,0° [7].

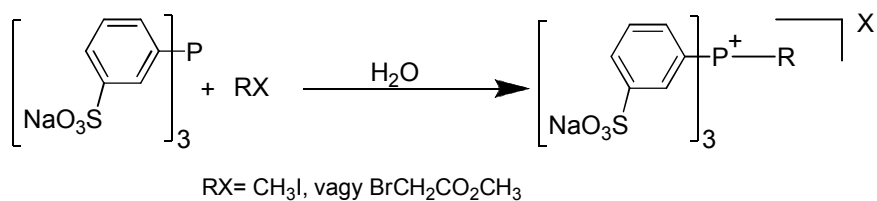
A jelentős különbség befolyásolja a foszfin komplexképző sajátosságát is, de a vízben oldott foszfinok reakcióira a poláris közeg is hatással van. Így pl. a szerves oldószerekben oldott PPh₃ aktivált olefinekkel és aldehidekkel csak erélyes körülmények között képez adduktumot.

A szulfonált trifenilfoszfinok (mtppts, mtppps) lényegesen enyhébb körülmények között eredményeznek foszfóniumsót a vízben oldódó akril-, itakon-, malein- és fumársavval (2.1.1.b ábra) [8a].



2.1.1.b ábra: A mtppts és a telítetlen karbonsavakból előállított foszfóniumsók

Kimutatták azt is, hogy a vízben nem oldódó szubsztrátum (pl. akril-nitril, akrilsav-észter) vizes-szerves kétfázisú rendszerben fázisátvivő nélkül is átalakítható foszfóniumsóvá. Hasonló jelenséget észleltek az alkil-halogenidek esetén is: allil-bromiddal, benzil-bromiddal, propargil-bromiddal, metil-jodiddal vagy Br-ecetsav-metilészterrel a megfelelő foszfóniumsó képződött (2.1.1.c ábra)[8a].

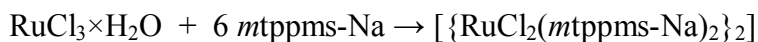


2.1.1.c ábra: A mtppts reakciója alkilhalogenidekkel

Bényei és munkatársai előállították a benzaldehid mtpms-sel képzett foszfóniumsóját, és felderítették annak molekulaszervezetét is [8b].

2.1.2. A szulfonált trifenilfoszfin Ru- és Rh-komplexei, és azok katalitikus tulajdonságai

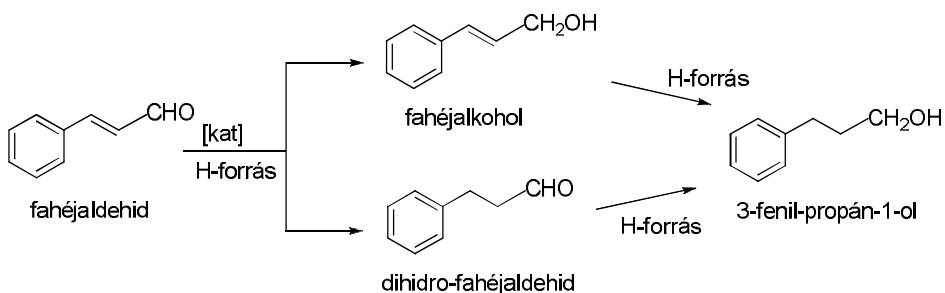
A vízoldható szulfonált foszfinok számos átmeneti fémmel képezhetnek komplexeket [9]. A mtpms vizes közegben is stabilizálja a Ru(II)-iont. A [RuCl₂(PPh₃)₃] előállításához hasonlóan a vízoldható változatot, a [{RuCl₂(mtpms-Na)₂}₂]-t is úgy állították elő, hogy az etanolban oldott hidratált RuCl₃-ot redukálták a foszfin feleslegével (2.1.2. egyenlet) [10].



(2.1.2. egyenlet)

Ezt a komplexet hatékonyan alkalmazták számos szerves-vizes kétfázisú katalízisben, így pl. a komplex katalizálja a fahéjaldehid hidrogénezését (2.1.2.a ábra). A katalizátor aktivitására nagymértékben

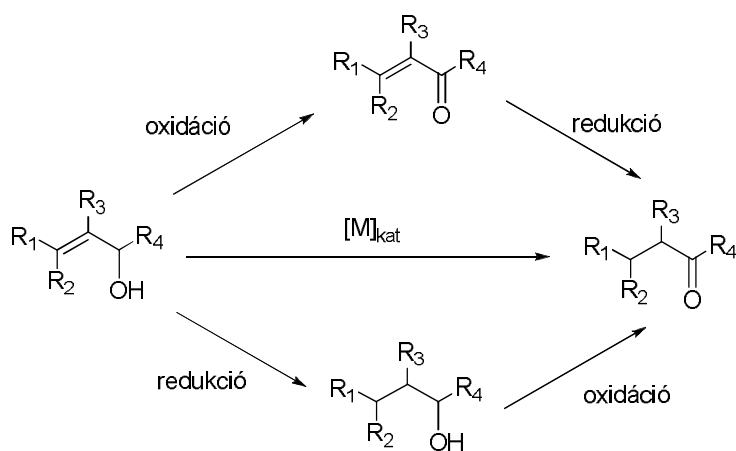
hatással van a vizes oldat pH-ja. Atmoszférikus H_2 -nyomáson, savas oldatokban a $C=C$ kötés szelektíven redukálódik, míg lúgos közegben a $C=O$ telítés a jellemző $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$ -on [11].



2.1.2.a ábra: A fahéjaldehid redukciója

A gyúlékony és nehezen kezelhető hidrogéngáz helyett Na-formiátot is alkalmaztak hidrogénforrásként a fahéjaldehid redukálására, és szelektív fahéjalkoholt eredményező redukciót észleltek [12]. A Ru-komplex aktív a szén-dioxid hidrogénezésében formiáttá [13], valamint a folyamat ellentettjében is, a formiátok bontásában [14].

A hidrogénezési reakciók mellett a $[\{ RuCl_2(mtpmms-Na)_2 \}_2]$ katalizálja az allil-alkoholok redox izomerizációját.



2.1.2.b. ábra: Az allil-alkoholok izomerizálása

Hagyományos eljárással az allil-alkoholokat két lépésben lehet átalakítani ketonokká (2.1.2.b ábra).

A keton képződése egy lépésben is lejátszódik megfelelő katalizátorok jelenlétében [15a,b].

Így pl. Blum és Trost $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ -t (valamint annak szilárd hordozóra rögzített változatát) használták a szerves oldószerben oldott allil-alkoholok izomerizálásra [16;17].

Joó és Romerosa munkatársaikkal együtt a vízdoldható változatot, a $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtpms-Na})_2\}_2]$ -t használták az allil-alkoholok ketonokká alakítására vizes-szerves kétfázisú rendszerben [18]. Közel 100 %-os konverziót értek el semleges oldatban, egy óra alatt, $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$ -on $[\text{szubsz.}]/[\text{kat.}] = 160$ esetében.

A hidratált RuCl_3 dimetil-szulfoxidban történő forralásával könnyen előállítható $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ [19a,b] szintén katalizálja 3-butén-2-ol átalakítását bután-2-onná víz-diglim (ahol diglim = 1-metoxi-2-(2-metoxietoxi)etán) elegyben $T = 130\text{ }^\circ\text{C}$ hőmérsékleten [20].

Ugyancsak $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ jelenlétében reagáltatták az 1-oktén-3-olt lúgos izopropanollal, mint H-forrással. A kiindulási anyag 4 óra elteltével fogyott el, de főként telített alkohol képződött, és csak 16 %-nyi oktán-3-on keletkezett [21]. A $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ aktívnak bizonyult a *n*-hexén vizes-szerves kétfázisú hidrogénezésében is [22].

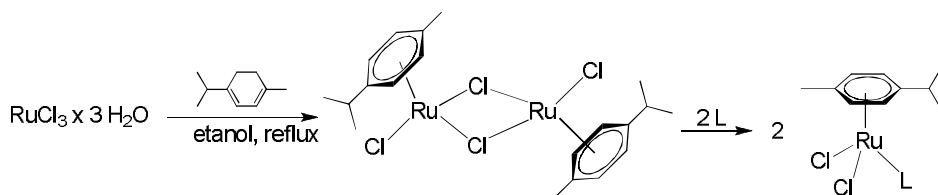
A $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ fényérzékeny [23], toluolban forralva pedig a három kloridhidat tartalmazó $[(\text{dmsO})_3\text{Ru}(\mu\text{-Cl})_3\text{RuCl}(\text{dmsO})_2]\text{Cl}$ kétmagvú vegyület keletkezik belőle [24a,b,c].

Ha a toluolos oldat három ekvivalens szulfonált foszfint is tartalmazott, akkor $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})(\text{mtpms-Na})_3]$ képződéséről számoltak be [25a,b,c]. Ez meglepő tapasztalat volt, mert a $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ még a feleslegben lévő PPh_3 -nal is csak ötös koordinációjú $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{PPh}_3)]$ komplexet képez

[19b]. A $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})(\text{mtppps-Na})_3]$ -t katalizátorként alkalmazták a *n*-hexén kétfázisú hidrogénezésére [250 a,b,c]. Ugyanebben a reakcióban alkalmazták katalizátorként a $\text{Na}_2\{[\text{O}_3\text{S}-(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{C}-(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3\text{Ru}]_2(\mu\text{-Cl})_3\}$ kétmagvú, három kloridhidat tartalmazó komplexet is, melyet a $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ és a vízdítható $\text{Na}(\text{O}_3\text{S}-(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{C}-(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3)$ foszfin reakciójában állítottak elő [26].

A $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ -t számos egyéb P, N, S donoratomot tartalmazó ligandummal is reagáltatták, azonban csak semleges Ru(II)-dmsO komplexeket sikerült előállítani [24a].

A RuCl_3 , valamint a $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ mellett az aromás csoportot tartalmazó félszendvics komplexek is kedvelt Ru-források. Gyakran alkalmazzák pl. a $[\{(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2\}_2]$ -t, mely az α -terpinén és a hidratált RuCl_3 reakciójában képződik [27]. A Ru-dimer és a vízdítható foszfinok reakciójában a kloridhíd felnyílik, és foszfinat tartalmazó monomerek jönnek létre (2.1.2.c ábra).



2.1.2.c ábra: A félszendvics komplexek előállítása

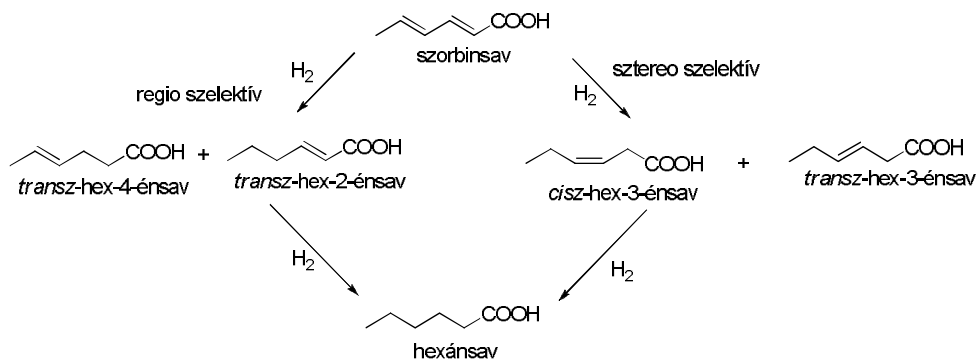
A $[\{(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2\}_2]$ -t és (mtppps-K) -t tartalmazó metanolos oldatból $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2(\text{mtppps-K})]$ -t nyertek ki, melynek a molekulaszervezetét is meghatározták [28]. A komplexet ketonok izopropanolról történő hidrogénátviteli reakciójában alkalmazták katalizátorként.

A hidratált RhCl_3 és PPh_3 reakciójában előállított $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ komplexet Wilkinson-katalizátor néven ismeri a szakirodalom [29].

Segítségével igen hatékonyan lehet az olefineket és az acetiléneket hidrogéneezni [9].

A hosszú szénláncú, két telítetlen kötést tartalmazó nona-3,8-diénsav Wilkinson-katalizátorral történő hidrogénezésekor a láncvégi kettős kötés telítődött ($T = 30\text{ °C}$, $p(\text{H}_2) = 1\text{ bar}$). Ha az előbbi reakciót úgy kiviteleztek, hogy a szerves fázis térfogatával megegyező mennyiségű vizet is tartalmazott a rendszer, akkor a szelektivitás megfordult, és a másik monoénsav lett a fő termék [30].

Ugyancsak a Wilkinson-katalizátorral hidrogéneztek a *transz-transz*-hex-2,4-diénsavat, a szorbinsavat, mely a kettős kötések konjugált helyzetben tartalmazta. A cél a szorbinsav szelektív redukciója volt, mert az így nyerhető telítetlen karbonsavak (2.1.2.d ábra) fontos alapanyagai a kozmetikai iparnak.



2.1.2.d ábra: A szorbinsav hidrogénezésével előállítható termékek

A reakció azonban egyetlen monoénsavra sem volt szelektív: kizárólag hexánsav képződött $T = 22\text{ °C}$ -on és három bar hidrogéngáz nyomáson 17 óra alatt. Jobb eredményt értek el, ha a Wilkinson-katalizátor egyik foszfinját $[\text{Ph}_2\text{PO}_2\text{CCH}=\text{CMe}_2]$ -ra cserélték, melynek hatására a hexánsavval összemérhető mennyiségű *transz*-hex-4-énsav is képződött, és nyomokban a

transz-hex-2-énsav és a *transz*-hex-3-énsav is megjelent (hosszabb reakcióidő után a monoénsavak is telítődtek) [31].

Bár a vízőldható analóg, a $[\text{RhCl}(\text{mtppps-Na})_3]$ már régóta ismert [10], és kiválóan katalizálja az olefinek [32], olefinkarbonsavak [33] hidrogénezését, de eddig még nem alkalmazták diénsavak hidrogénezésében.

Driessen-Hölscher és munkatársai a szorbinsavat $[\text{Ru}(\text{PR}_3)_3\text{Cl}_2]_2$ katalizátorral ($\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) víz-etil-acetát kétfázisú rendszerben hidrogénezték $p = 50$ bar nyomású hidrogén atmoszférában és $T = 80$ °C hőmérsékleten. A redukció fő terméke a *transz*-hex-4-énsav (84 %) volt, és mellette hexánsav is megjelent [34]. Azonos körülmények között, de a $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PR}_3)]$ ($\text{Cp}^* = \text{pentametil-ciklopentadienil}$, $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$) komplexet alkalmazva, a reakció fő terméke a hexánsav volt. A foszfint *mtppps*-re cserélve szintén a hexánsav képződött legnagyobb mennyiségben, de megjelentek a telítetlen termékek is (a *transz*-hex-2-énsav, a *cisz*-hex-3-énsav és a *transz*-hex-3-énsav azonos arányban keletkezett). Míg a $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})(\text{mtppps})]^+$ kationos komplex a *cisz*-hex-3-énsavat, addig a nyíltláncú foszfint tartalmazó katalizátor a *transz*-hex-3-énsavat adta főtermékként [35].

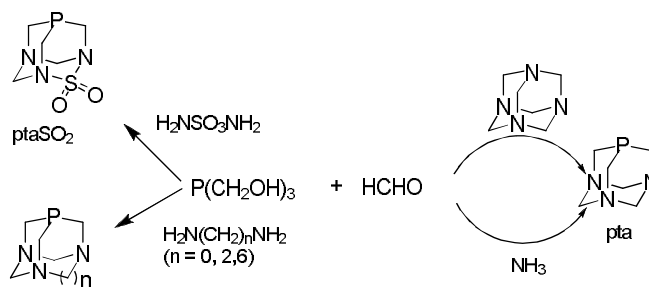
Červený és munkatársai $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{szorbinsav})]\text{CF}_3\text{SO}_3$ katalizátort – etilén-glikol/tercierbutil-metil-éter elegyében – alkalmazták alacsony hidrogéngáz nyomáson és $T = 60$ °C hőmérsékleten. A reakció első órájában szelektíven *cisz*-hex-3-énsavat nyertek. Hosszabb idő múlva megjelentek további monoénsavak is, valamint a teljesen telített termék is [36].

2.2. 1,3,5-triaza-7-foszfadamentán és átmenetifém-komplexei

2.2.1. A pta és származékai

Az előző fejezetben tárgyalt trifenilfoszfint módosítani kellett ahhoz, hogy vízdékony legyen. Az urotropinból származtatható 1,3,5-triaza-7-foszfadamantán (pta) azonban ionos csoport bevitele nélkül is jól oldódik vízben.

A pta-t égesztő polimerek kutatása során állították elő 1974-ben [37]. A tetrakis(hidroximetil)-foszfónium-kloridot (THPC) NaOH oldattal semlegesítették, majd a képződött $P(CH_2OH)_3$ -t ammóniával vagy urotropinnal reagáltatták formaldehid jelenlétében (2.2.1.a ábra).



2.2.1.a ábra: A pta és származékainak előállítása

A triciklusos foszfint 97 %-os tisztaság mellett, 65 %-os kitermeléssel állították elő. Szennyezőjeként az oxidját azonosították [38]. Ammónia helyett más aminokat is használtak foszfa-urotropinok előállítására. Szulfamid alkalmazása esetén egy olyan vízben rosszul oldódó származékot nyertek, amelyben két nitrogént nem $-CH_2-$ hanem $-SO_2-$ csoport köt össze ($ptaSO_2$) [39]. Különböző szénatomszámú diaminek alkalmazása esetében pedig a N-atomok közötti egyik CH_2 csoport elmarad, vagy helyette hosszabb szénláncok épülnek be [40a,b].

A pta-t számos kedvező fizikai és kémiai tulajdonsága miatt előszeretettel használják a fémorganikus katalízisben, illetve a koordinációs kémiában.

A vegyület 260 °C hőmérsékletig termikusan stabilis. Előállítására és tárolására nem igényel inert atmoszférát, mert az oxidációja kinetikailag gátolt folyamat. Oxidját úgy állították elő, hogy a ligandumot hidrogén-peroxiddal, salétromsavval vagy nitrogén-tetraoxiddal reagáltatták magas hőmérsékleten [41a].

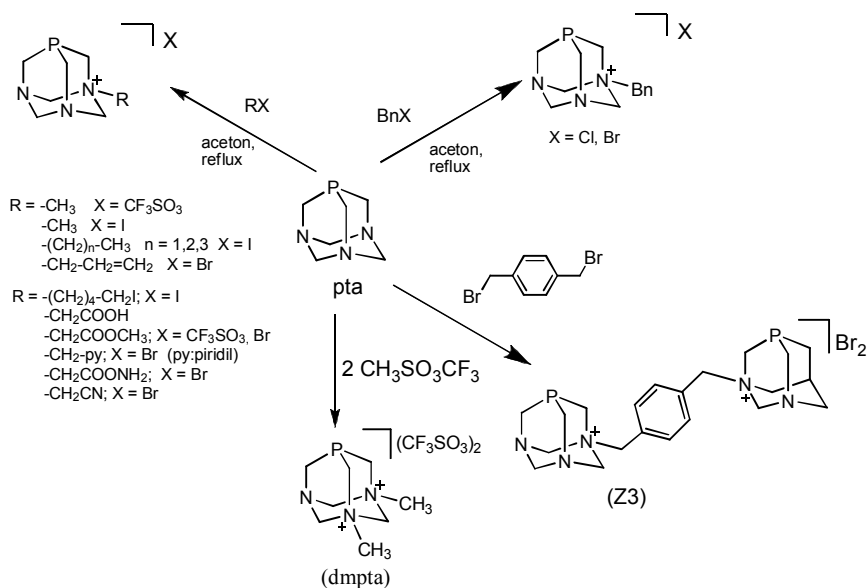
A pta jól oldódik vízben (235 g/l), metanolban, etanolban (az alkohol C-atomszámának növekedésével csökken az oldhatóság) dmsó-ban, kloroformban, diklórometánban. Acetonban csak mérsékelten oldható, hexánban, éterben, toluolban és benzolban pedig egyáltalán nem.

A pta-t a monoszulfonált foszfinnal összehasonlítva több különbség van:

- 1./ nem felületaktív
- 2./ bázikusabb
- 3./ sokkal kisebb a térkitöltése (Tolman-féle kúpszög: 103 °, és nem változik jelentősen az N-alkilezett pta származékok esetében sem.

A pta mind a foszfor-, mind a nitrogén atomjai révén különböző reakciókba vihető. Savas oldatban a foszfinnak csak az egyik N-atomja protonálódik ($pK = 5,63 - 6,0$) [42a,b]. A második nitrogénatomnak a protonálódása termodinamikailag kedvezőtlen folyamat, mert a nitrogén hibridizációjának következtében torzul az adamantánváz, mely a foszfin csökkenő stabilitását eredményezi [43]. A pta oxidjára is igaz, hogy csak egyetlen N-atomja protonálható ($pK = 2,52$) [44].

Daigle és munkatársai a pta szintézisével együtt azt is közölték, hogy a vegyület egyik nitrogén atomja metil-jodiddal kvaternerizálható (2.2.1.b ábra) [41a].



2.2.1.b ábra: Az N-alkilezett pta származékok előállítására

Ugyancsak a $(\text{pta-Me})^+$ kation képződik, ha a foszfin ekvivalens mennyiségű $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{CF}_3$ -tal reagál, de az alkilezőszert megduplázva a foszfin két nitrogén atomja is metilezhető (dmpta) [45]. Hosszabb szénláncú alkil- - jodidokkal (EtI [46], $n\text{PrI}$ [47], $n\text{BuI}$ [48], $\text{I}(\text{CH}_2)_4\text{I}$ [49]) is nyertek $(\text{pta-R})\text{I}$ sókat.

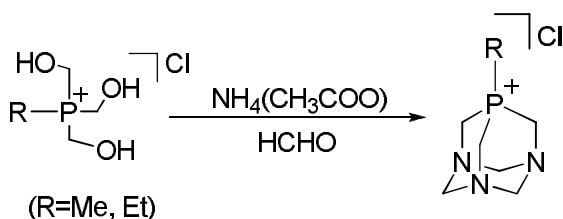
Kimutatták azonban azt is, hogy vizes oldatokban magasabb hőmérsékleten az oldallánc felhasad, és $(\text{pta-Me})^+$, valamint a megfelelő aldehid képződik [48].

Benzil-kloriddal N-benzilezett származékot, a $(\text{pta-Bn})\text{Cl}$ -t [50], benzil-bromiddal pedig ugyanezen kation bromid-ionnal képzett sóját állították elő. Laguna és munkatársai 2013-ban közölték az utóbbinak szerkezetét [51]. Más bromometil-származékot (BrCH_2Y , ahol $\text{Y} = \text{C}_6\text{H}_4\text{N}$ [52], $\text{Y} = \text{C}_6\text{H}_5$, COOMe , CN [53]) is használtak N-alkilezésére.

Az 1,2-, 1,3- és 1,4-*bis*(bromometil)benzol és származékaik két pta alkilezésére is alkalmasak, melynek során biszfoszfín ligandumok (Z3) alakultak ki [54].

A 2.2.1.a ábrán bemutatott (ptaSO₂) vegyületet metil-jodiddal reagáltatva ammóniumsó helyett foszfóniumsót alkotott. Ha nagy feleslegben alkalmazták a metil-jodidot, megjelent az N-alkilezett származék is [39].

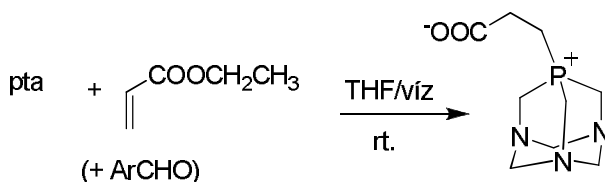
A pta foszfor atomján metilezett származékát kerülő úton állították elő [55]. A trisz(hidroximetil)-foszfint metil-, illetve etil-halogeniddel alkilezték, majd a foszfónium-kloridot ammónium-acetát, valamint formaldehid jelenlétében P-alkil pta-vá alakították (2.2.1.c ábra).



2.2.1.c ábra: A pta-t tartalmazó foszfóniumsók előállítás

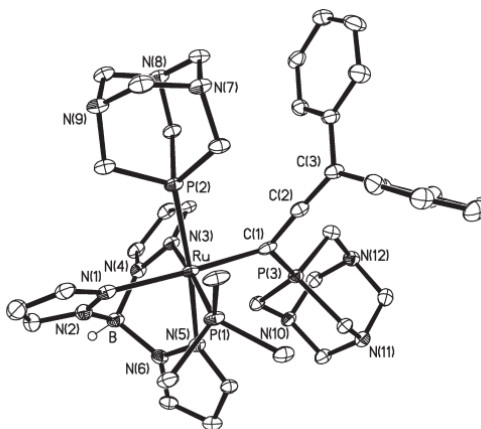
Az etilcsoportnál hosszabb szénláncú P-alkil származékok előállításához a foszfóniumsót a megfelelő alkilcsoportot tartalmazó primer foszfinból (RPH₂, R = benzil, propil, izopropil, ciklohexil) sósav és formaldehid jelenlétében állítják elő [56].

A foszfin aktivált olefinekre történő addícióját állapították meg az akrilsav-etilészter és különböző aldehidek Baylis-Hillman típusú reakciójában, ahol a pta-t szerves katalizátorként alkalmazták (2.2.1.d ábra) [57].



2.2.1.d ábra: A pta reakciója akrilsav-etilészterrel

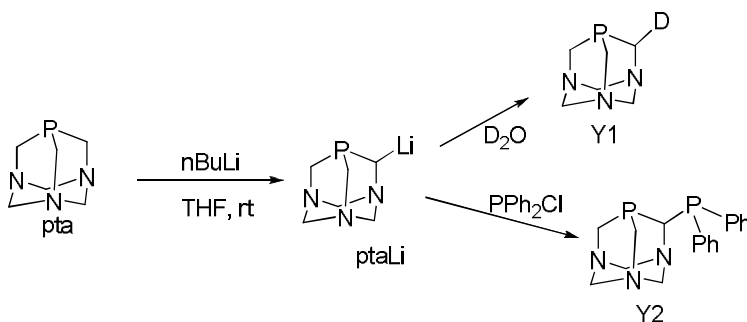
Peruzzini és munkatársai azt is igazolták, hogy foszfóniumsó a komplexben kötött telítetlen vegyületekkel is képződhet: a $[\text{TpRu}(\text{pta})(\text{PPh}_3)]$ és a 1,1-difenil-2-propin-1-ol reakciójában képződő allenilidén komplexnek a C_α pozícióját érintő nukleofil addíció eredményezi a 2.2.1.d ábrán látható allenil-komplexet (Tp = hidrotisz{pirazolil}borát) [58].



2.2.1.d ábra: A $[\text{TpRu}\{\text{C}(\text{pta})=\text{C}=\text{CPh}_2\}(\text{pta})(\text{PPh}_3)]^+$ vegyület szerkezete

A pta nemcsak foszfor és nitrogén atomja révén módosítható, hanem a foszfor és a nitrogén atomok közötti szénatomon is. Ezek az úgynevezett „upper rim” típusú vegyületek.

Frost és munkatársai a pta-t THF-ben oldott $^n\text{BuLi}$ -mal reagáltatták szobahőmérsékleten (2.2.1.e ábra).

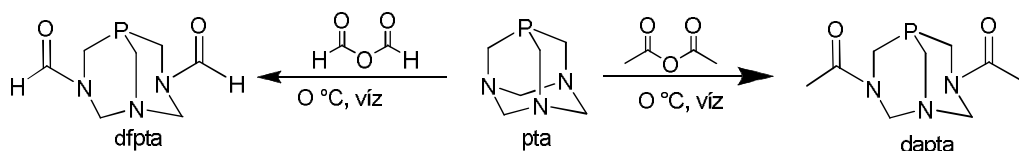


2.2.1.e ábra: Az „upper rim” pta származékok

A terméket nehézvízzel reagáltatva deuterált pta-hoz (Y1), PPh₂Cl-nal pedig kétfogú foszfinhoz (Y2) jutunk [59].

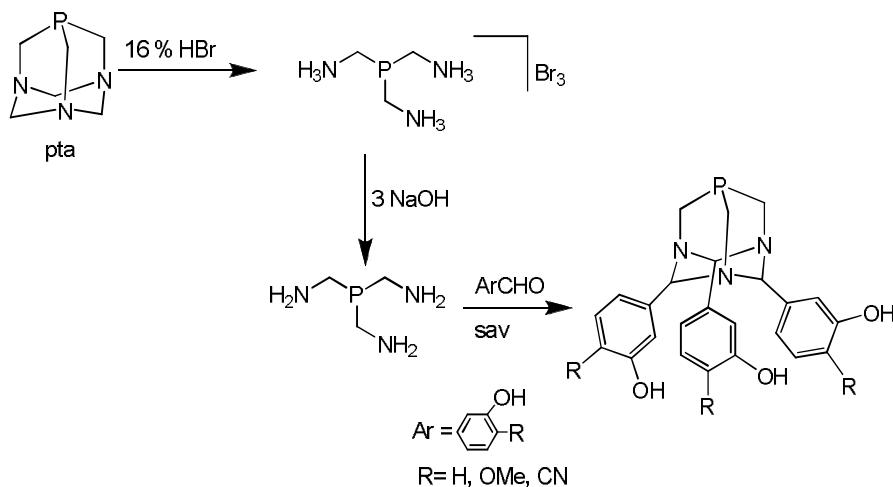
A nitrogének között CH₂-csoportok is módosíthatóak („lower rim” vegyületek).

A pta-t ecetsavanhidriddel reagáltatva felnyílik az adamantánváz (2.2.1.f ábra) [41a;60]. Hasonló reakció játszódik le az „*in situ*” előállított hangyasavanhidrid és pta között [52]: a biciklikus foszfinokat dapta, illetve dfpta néven rövidítik.



2.2.1.f ábra: A pta reakciója karbonsav-anhidridekkel

A pta adamantán szerkezete ~ 16 %-os HBr-dal is felnyitható, ekkor P(CH₂NH₃)₃Br₃ keletkezik [61]. Frost és munkatársai NaOH-dal felszabadították az amint, majd savas közegben különböző aldehidekkel újra kialakították a heterociklusos szerkezetet (2.2.1.g ábra) [62].



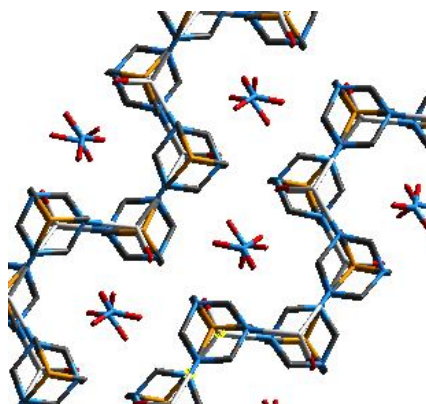
2.2.1.g ábra: A pta felnyitása és a új váz kialakítása

2.2.2. A pta átmenetifémionokkal képzett komplexei

A pta koordinációs kémiája nagyon kiterjedt, hiszen mind a foszfor, mind a nitrogén atomjain keresztül képes az átmenetifémekhez koordinálódni [63a,b].

Darensbourg és Daigle 1975-ben állította elő az első pta-t tartalmazó komplexet: a foszfin és $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ száraz diglimben forralásakor $[\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{pta})]$ képződött [64]. Az átmenetifémionok többségéhez, mint pl. a Mo-hez a pta a foszfor atomjával koordinálódik. 2006-ban közölték az első olyan komplexet, a $[\text{MnCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{pta})_2]$ -t, amelyben a pta a nitrogén atomján keresztül koordinálódott a fémionhoz [65].

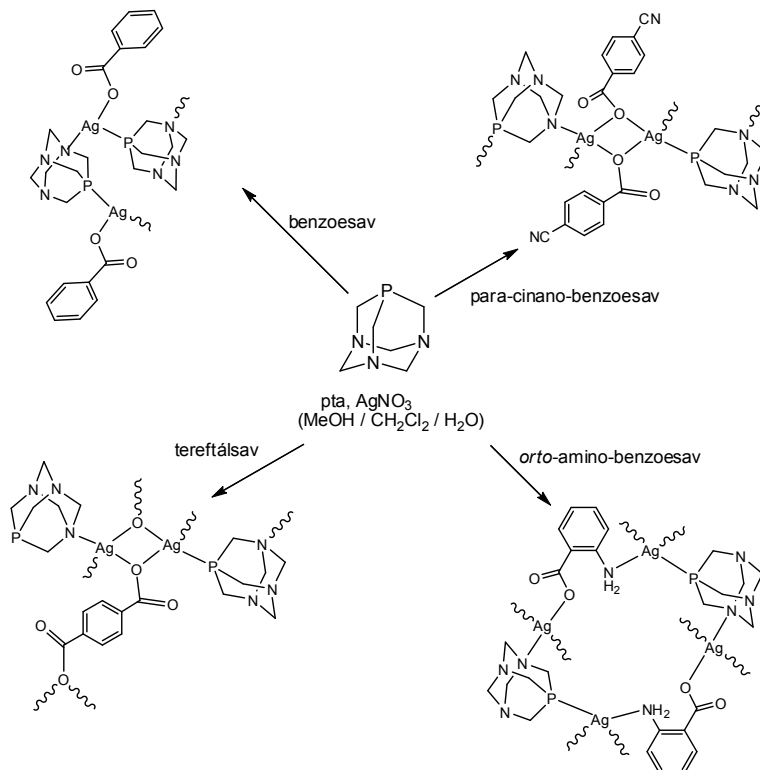
A pta és az AgNO_3 vizes oldatából elkülönített $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})(\text{pta})]\text{NO}_3$ molekulaszervezete alapján pedig azt igazolták, hogy az Ag^+ -ion a pta foszfor-, valamint két nitrogén atomjához koordinálódik, és e motívum ismétlődésével végtelen síkbeli struktúra jön létre. A vegyület hosszútávú elrendeződéséből látszik, hogy a NO_3^- ionokat hat pta veszi körbe [66] (2.2.2.a ábra).



2.2.2.a ábra: Az $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})(\text{pta})]\text{NO}_3$ hosszútávú elrendeződése

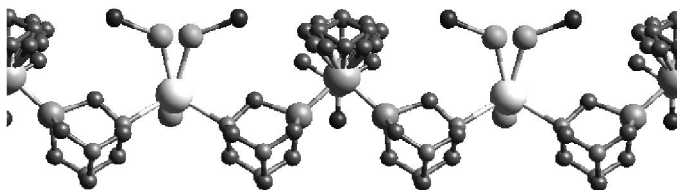
Kirillov és munkatársai metanol-acetonitril elegyében reagáltattak AgNO_3 -ot pta-val különböző mono- és dikarbonsavak jelenlétében. A

benzoesav esetében „cikk-cakk”, a tereftálsav esetében „rács”, a para-ciano-benzoesav esetében „létra” és az orto-amino-benzoesav esetében pedig „cső” elrendeződésű Ag- komplexek jönnek létre (2.2.2.b ábra) [67].



2.2.2.b ábra: A különböző Ag(pta)(karbonsav) vegyületek

Romerosa és munkatársai olyan stabilis fémorganikus polimert állítottak elő, melyben magát a [CpRu(dmsó)(pta)₂] félszendvics komplexeket kapcsolják össze az Ag⁺-ionok (2.2.2.c ábra) [68].



2.2.2.c ábra: A polimerlánc szerkezete

2.2.3. A pta Ru-komplexei és azok katalitikus alkalmazásai

Az első pta-t tartalmazó Ru(II)-komplext, a *transz*-[RuCl₂(pta)₄]-t Joó és munkatársai állították elő három évtizeddel ezelőtt: a RuCl₃×3H₂O-ot etanolban reagáltatták feleslegben alkalmazott pta-val. Híg sósavas oldatban a komplex két foszfin liganduma protonálódott. Meghatározták a keletkező [RuCl₂(pta)₂(pta-H)₂]Cl₂ molekulaszervezetét is [69a,b].

A *transz*-[RuCl₂(pta)₄] jelenlétében a benzaldehid és a fahéjaldehid szelektíven alkohollá redukálható *T* = 80 °C-on 5 M-os Na-formiát oldatban, de a reakciók lassabbak, mint a [{RuCl₂(mtpms-Na)₂}₂] által katalizáltak [69a,b;12].

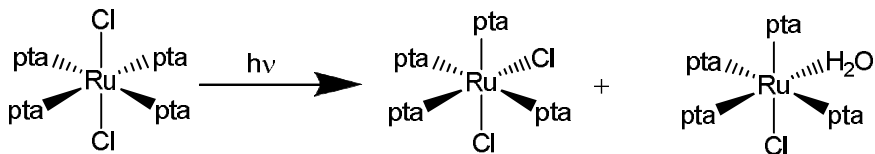
Míg az utóbbi komplex már atmoszférikus H₂-nyomáson is képes redukálni az aldehideket, addig a *transz*-[RuCl₂(pta)₄] csak nagyobb nyomáson katalizálja ezt a folyamatot [69a,b]. Ugyancsak nagyobb hőmérsékleten és hidrogéngáz nyomáson képes a HCO₃⁻-t formiáttá alakítani [69a]. A vegyület hatékonyan bizonyult aromás és alifás nitrilek hidratálási reakcióiban is [70].

Az 1992-ben megjelentetett dolgozatban Joó és munkatársai [RuCl₂(PPh₃)₃]-ből ligandumcserével egy [RuCl₂(H₂O)(pta)₃]-ként feltételezett komplexet is előállítottak, de szilárd formában nem nyerték ki azt. Ez az „*in situ*” módon képzett Ru(II)-vegyület hatékonyabban katalizálta a fahéjaldehid és a benzaldehid redukcióját, mint a *transz*-[RuCl₂(pta)₄].

Joó és munkatársai a [Ru(H₂O)₆](tos)₂ (tos = toluolszulfonsav) és a három ekvivalens pta reakciójával a [Ru(H₂O)₂(pta)₃](tos)₂ vegyületet is elkülönítették [71].

Mind a *cisz*-, mind a *transz*-[RuCl₂(pta)₄] vegyületnek ismert a szerkezete [69a; 72]. A két forma közötti átalakulás látható fény hatására jön létre. A *transz*-[RuCl₂(pta)₄] vegyület megvilágítás hatására *cisz*-

-komplexszé alakul, és a folyamattal párhuzamosan akválódik is (2.2.3. ábra) [73].



2.2.3. ábra: A *transz*-[RuCl₂(pta)₄] átalakulása fény hatására

Ugyancsak Romerosa és munkatársai tanulmányozták a [RuCl₂(PPh₃)₃]-ból ligandumcserével előállított [RuCl₂(pta-Me)₄](CF₃SO₃)₄ vegyület fotokémiai reakcióit. A komplexből megvilágítás hatására egy foszfin eltávozik, a [RuCl₂(H₂O)(pta-Me)₃](CF₃SO₃)₃-t különítették el. A vegyülethez 5 ekvivalens Cl⁻-ot adva a [RuCl₃(pta-Me)₃](CF₃SO₃)₂-t nyerték. Mindkét vegyületnek meghatározták a szerkezetét is [74].

Pruchnik és munkatársai a hasonló összetételű [RuI₂(H₂O)(pta-Me)₃]I₃-t úgy állították elő, hogy a hidratált RuCl₃-ot KI jelenlétében reagáltatták feleslegben alkalmazott, vízben oldott (pta-Me)I-dal [75].

A hidratált RuCl₃-ot és a feleslegben alkalmazott (pta-Bn)Cl-ot etanolban forralva előállították a [RuCl₂(H₂O)(pta-Bn)₃]Cl₃ vegyületet is, mely aktívnak bizonyult a./ a fenilacetilén hidrogénezésében sztirollá; b./ a fahéjaldehid redukálásában alkohollá atmoszférikus nyomású hidrogéngázban és bázikus oldatban [76].

Nemcsak a RuCl₃-ot, de a [{}(η⁶-C₁₀H₁₄)RuCl₂}₂]-t is gyakran használják pta-t tartalmazó komplexek előállításához. Elsőként a RAPTA-C néven ismertté vált [{}(η⁶-C₁₀H₁₄)RuCl₂(pta)]-t állították elő [77]. Később az ugyancsak vízoldható [{}(η⁶-C₆H₆)RuCl₂(pta)] vegyületet is előállították, és katalizátorként alkalmazták a bikarbonát formiáttá alakításában [78].

A [{}(η⁶-C₁₀H₁₄)RuCl₂}₂] és a (pta-Bn)Cl reakciójában elkülönített [{}(η⁶-C₆H₁₄)RuCl₂(pta-Bn)]Cl komplex hatékonyan hidratálta a benzonitrilt benzamiddá, de a [{}(η⁶-arén)RuCl₂(mtpms-K)] komplexek alig katalizálták

ezt az átalakulást. Megállapították, hogy nemcsak a foszfin, hanem az arén minősége is hatással van a hidratálásra: a katalitikus aktivitás a $[C_6Me_6] > [1,3,5-C_6H_3Me_3] > [C_{10}H_{14}] > [C_6H_6]$ sorrendet mutatta [79].

Caminade és munkatársai a klórmetil végcsoportokat tartalmazó többgenerációs dendrimerekkel reagáltatták a $[(\eta^6-C_{10}H_{14})RuCl_2(pta)]$ -t, és a komplex a pta N-alkileződése révén kapcsolódott a dendrimerhez. A makromolekulát hatékonyan alkalmazták acetilének hidratálására. A módosított dendrimer aktívnak bizonyult allil-alkoholok izomerizálásában Cs_2CO_3 jelenlétében heptán-víz kétfázisú rendszerben [80]. A félszendvics Ru(II)-katalizátorok szelektíven alakították át az allil-alkoholokat ketonokká.

Joó és munkatársai a $[\{RuCl_2(mtpms-Na)_2\}_2]$ mellett alkalmazták a vízoldható $[CpRuCl(mtpms-Na)_2]$ félszendvics vegyületet is az 1-oktén-3-ol izomerizációs reakciójában, és $T = 80\text{ }^\circ C$ hőmérsékleten kitűnő $TOF = 2226\text{ h}^{-1}$ -t értek el széles pH tartományban [18].

A vizes oldat pH-ja hatással volt a komplexek katalitikus tulajdonságaira. Ha hasonló körülmények között $[CpRuCl(pta-Me)_2](SO_3CF_3)_2$ -t alkalmaztak 1-oktén-3-ol redox izomerizálásában, akkor a legnagyobb átalakulást ($TOF = 162\text{ h}^{-1}$) a $pH = 4,77$ vizes oldatban tapasztalták [81].

A $[(\eta^6-C_{10}H_{14})RuCl_2(pta-Me)]Cl$ -t oldott és Montmorillonit-K10 agyagásványon rögzített formában is alkalmazták az 1-oktén-3-ol izomerizációjában $T = 75\text{ }^\circ C$ hőmérsékleten THF-ban [82].

A pta-t és származékait tartalmazó komplexek esetében az arén minősége is változtatható. Kimutatták pl. azt, hogy az eltérő aromás csoportot tartalmazó $[(\eta^6\text{-arén})RuCl_2(pta)]$ komplexek más-más daganatra vonatkozó hatást mutatnak [83]. Itt jegyzem meg, hogy a $[RuCl_2(dmsO)_4]$ is mutat élettani hatást, de meglepő módon eddig még pta-t tartalmazó Ru-(dmsO) komplexet nem állítottak elő.

3. ANYAG ÉS MÓDSZER

3.1. Felhasznált anyagok, vegyszerek

A vízoldható foszfinokat {(mtpms-Na) [5e], (mtppts-Na₃) [4], pta [38], (pta-Me)(CF₃SO₃) [46], (pta-Me)I [44], (pta-Bn)Cl [50], (pta-Etil)Br [46], (pta-Propil)Br [47] (pta-Butil)Br [48]} irodalmi receptek alapján vagy azok módosításával állítottam elő.

A pta és származékainak előállításához használt vegyületeket (THPC, maleinsavanhidrid, malein-, fumar- és glutakonsav, 1,4-dibróm-bután, butil-bromid, hexil-bromid, 2-bróm-ecetsav-etilészter, 2-hidroxi-etil-bromid) és a katalitikus reakciók szubsztrátumait (allil-alkoholok, fahéjaldehid, szorbinsav és K-sója, *transz*-hex-2-énsav, *transz*-hex-3-énsav, hexánsav) a Sigma Aldrich, az oldószereket és az általános finomvegyszereket a VWR Kft., valamint a Molar Kft., Reanal Finomvegyszergyár szállította.

A RhCl₃ × 3H₂O és a RuCl₃ × 3H₂O nemesfém-tartalmú vegyületeket a Johnson-Matthey, Pressure Chemical Co, valamint a Sigma termékei voltak. A [RuCl₂(dmsO)₄]-t [19a], *transz*-[RuCl₂(pta)₄]-t [69a,b], [RuCl₂(PPh₃)₃]-t [29], [{ (η⁶-C₁₀H₁₄)RuCl₂ }₂]-t [27], [RhCl(PPh₃)₃]-t [29] és a [RhCl(mtpms-Na)₃]-t [10] irodalmi receptek alapján állítottam elő.

Az NMR mérésekhez 99,9 %-os D₂O-t, CDCl₃-t, MeOD-t, d-dmsO-t, d-acetont (Cambridge Isotope Laboratories Inc.) használtam.

A vizes közegű reakciókhoz desztillált vizet, illetve esetenként 0,2 M-os Na₃PO₄/Na₂HPO₄/NaH₂PO₄ foszfát puffert használtam, a ³¹P-NMR titrálásokhoz pedig tömény DNO₃ és NaOD-t alkalmaztam.

Az inert gázok (argon, nitrogén) (99,99 %) és a hidrogén gáz (99,5 %) a Linde cég termékei voltak, felhasználásuk közvetlenül a palackból történt további tisztítás nélkül.

3.2. Előállított vegyületek

3.2.1. A foszfóniumsók előállítása

3.2.1.1. A maleinsavanhidrid és pta reakciója

100 ml-es Schlenk-edényben 300 mg pta-t (1,91 mmol) 2 ml desztillált vízben oldottam, melyet $T = 0$ °C-os jég-víz elegyben hűtöttem. Ekvivalens mennyiségű maleinsavanhidridből 187 mg-ot (1,91 mmol), vagy a maleinsav káliumsójából 221 mg-ot (1,91 mmol), 2 ml acetonnal oldottam. Az oldatokat intenzív keverés mellett 5 perc alatt cseppenként adtam a jégbe hűtött pta-oldatokhoz, majd $T = 0$ °C-on három órán át kevertettem a kapott elegyeket. Az anyalúgot csökkentett nyomáson eltávolítottam. A törtfehér színű nyersterméket feloldottam 5 ml metanolban, majd szűrtem HYFLO SUPER CEL-en végül szárazra pároltam. A kapott fehér színű anyagot 3 x 10 ml acetonnal mostam, szárítottam.

Kitermelés: 482,5 mg (90 %). ^1H NMR (360 MHz, D_2O , 25 °C): 2,51 (*m*, 2H, CHCH_2COOH), 2,96 (*m*, 1H, PCH), 4,51 (*m*, 6H, PCH_2N), 4,64 (*s*, 6H, NCH_2N) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (90 MHz, D_2O , 25 °C): 30,70 (*s*, CHCH_2COO), 48,71 (*d*, $J_{\text{PC}} = 36$ Hz, PCH_2N), 70,67 (*s*, NCH_2N), 80,90 (*s*, PCH), 169,88 (*s*, COOH), 175, 93 (*s*, COO^-) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (145 MHz, D_2O , 25 °C): -37,5 (*s*) ppm. Elemanalízis: A $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{PN}_3\text{O}_4$ ($M = 273,20$) vegyületre számított értékek (%): C, 43,96; H, 5,90; N, 15,38. Kísérletileg meghatározott értékek (%): C, 43,87; H, 5,97; N, 15,33. ESI-MS(+): A $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_4\text{P} = [\text{MH}]^+$ számolt $m/z = 274,095$. Mért (vízben) $m/z = 274,092$. A $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{NaO}_4\text{P} = [\text{MNa}]^+$ számolt $m/z = 296,077$. Mért (vízben) m/z érték = 296,074.

3.2.1.2. A glutakonsav és pta reakciója

100 ml-es Schlenk-edényben 500 mg pta-t (3,18 mmol) 5 ml oxigénmentesített vízben oldottam. A glutakonsav (pent-2-éndisav) 439 mg (3,18 mmol) 5 ml vizes oldatát csepegtettem hozzá 5 perc alatt. Majd az oldatot 7 órán át kevertetem $T = 70$ °C-on. Az anyalúgot csökkentett nyomáson eltávolítottam. A törtfehér színű nyersterméket feloldottam 5 ml metanolban, majd szűrtem HYFLO SUPER CEL-en. Az oldószer eltávolítása után kapott fehér színű anyagot 3 x 10 ml acetonnal és 2 x 10 ml dietil-éterrel mostam, szárítottam.

Kitermelés: 705 mg (75 %). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (90 MHz, D_2O , 25 °C): 34,44 (s, $\text{COO}^- \text{-CH}_2 \text{-CHP}$ és $\text{HOOC-CH}_2 \text{-CHP}$), 28,30 (d, P^+CH), 48,60 (s, $\text{P}^+\text{CH}_2\text{N}$), 70,73 (s, NCH_2N), 176,26 (s, COOH , COO^-) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (145 Mhz, D_2O , 25 °C): -33,6 (s) ppm. Elemanalízis: A $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}_4\text{P} \times 0,5 \text{ H}_2\text{O}$ (M = 296,23) vegyületre számított értékek (%): C, 55,59; H, 6,46; N, 14,18. Kísérletileg meghatározott értékek (%): C, 55,67; H, 6,53; N, 14,11.

3.2.2. A pta N-alkil származékainak előállítása

Irodalomból ismert receptúrák módosítása alapján [46;47;48;49] minden esetben 150 mg pta-t (0,95 mmol) mértem ki egy Schlenk-edénybe, majd cseppenként addig adagoltam hozzá az enyhén megmelegített acetont, míg teljesen fel nem oldódott (kb. 10 ml). Az acetonos oldathoz kb. 2,5 ekvivalensnyi (2,34 mmol) szerves halogenidet adtam, ami 2-hidroxi-
-etil-bromid 0,25 ml, 1,4-dibrómbután 0,25 ml, 2-bróm-ecetsav-
-etilészter 25 ml, hexil-bromid esetén pedig 0,33 ml térfogatú alkilezőszert jelentett.

A pta funkcionálása előtt a halogén tartalmú szerves vegyületeket a lehetséges sav tartalom miatt 5 %-os NaCO₃-oldattal mostam. (Sav jelenlétében a pta protonálódása játszódik le az N-alkilezés helyett.). Ezt követően három órán keresztül reflux hőmérsékleten tartottam az oldatot, melyben minden esetben fehér csapadék jelent meg.

A csapadékokat üvegszűrőn szűrtem, majd acetonnal, ezt követően pedig éterrel mostam, végül levegőn szárítottam meg. Ha szükséges volt, akkor metanolból kristályosítottam át. Mindegyik ligandumot inert gáz alatt tároltam.

** A szerves brómtartalmú észterek erősen könnyeztető hatásúak, ezért ezeket a pta módosításokat jól működő fülkében végeztem.

3.2.2.1. {pta-(OH-etil)}Br

Kitermelés: 246 mg (66 %). ¹H NMR (360 MHz, D₂O, 25 °C): 3,06-3,13 (*m*, 2H, OH-CH₂-), 3,79-4,07 (*m*, 4H, NCH₂P, 2H, N⁺CH₂CH₂OH), 4,36-4,62 (*m*, 2H, NCH₂N, 2H, PCH₂N⁺), 4,87-5,06 (*m*, 4H, N⁺CH₂N) ppm. ¹³C{¹H} NMR (90 MHz, D₂O, 25 °C): 45,67 (*d*, *J*_{PC} = 21 Hz, NCH₂P), 53,40 (*s*, CH₂CH₂OH), 53,56 (*d*, *J*_{PC} = 31 Hz, PCH₂N⁺), 64,21 (*s*, N⁺CH₂CH₂), 69,25 (*s*, NCH₂N), 79,88 (*s*, N⁺CH₂N) ppm. ³¹P{¹H} NMR (145 MHz, D₂O, 25 °C): -83,1 (*s*) ppm, MeOD-ban: -80,3 (*s*) ppm. [O={pta-(OH-etil)}]Br ³¹P{¹H} NMR (145 MHz, D₂O, 25 °C): -2,1 (*s*) ppm. Elemanalízis: A C₈H₁₇N₃POBr (M = 281,20) vegyületre számított értékek (%): C, 34,16; H, 6,09; N, 14,94. Kísérletileg meghatározott értékek (%): C, 34,10; H, 5,89; N 14,85.

3.2.2.2. {pta-(etilacetáto)}Br

Kitermelés: 243 mg (78 %). ¹H NMR (360 MHz, MeOD, 25 °C): 1,29 (*t*, 3H, *J*_{HH} = 7 Hz -CH₃), 3,84-4,05 (*m*, 4H, PCH₂N), 4,28 (*kvartett*, 2H, *J*_{HH} = 7 Hz,

OCH₂CH₃), 4,46-4,91 (*m*, 2H, N⁺CH₂CO, 2H, N⁺CH₂P, 2H, NCH₂N), 5,05-5,57 (*m*, 4H, N⁺CH₂N) ppm. ¹³C{¹H} NMR (90 MHz, D₂O, 25 °C): 13,21 (*s*, CH₃), 45,95 (*d*, *J*_{PC} = 20 Hz, NCH₂P), 54,33 (*d*, *J*_{PC} = 34 Hz, PCH₂N⁺), 60,47 (*s*, COCH₂CH₃), 63,67 (*s*, N⁺CH₂CO), 69,56 (*s*, NCH₂N), 80,32 (*s*, N⁺CH₂N), 164,58 (*s*, -CO-) ppm. ³¹P{¹H} NMR (145 MHz, D₂O, 25 °C): -82,8 (*s*) ppm, MeOD-ban: -80,3 (*s*) ppm. [O={pta-(etilacetáto)}Br ³¹P{¹H} NMR (145 MHz, D₂O, 25 °C): -2,7 (*s*) ppm, MeOD-ban -2,7 (*s*) ppm. Elemanalízis: A C₁₀H₁₉N₃O₂PBr (M = 323,24) vegyületre számított értékek (%): C, 37,15; H, 5,92; N 12,99. Kísérletileg meghatározott értékek (%): C, 36,69; H, 6,08; N, 12,94.

3.2.2.3. (4-bromobutil-pta)Br

Kitermelés: 156 mg (45 %). ¹H NMR (360 MHz, D₂O, 25 °C): 1,86 (*m*, 4H, CH₂CH₂CH₂Br), 2,89 (*m*, 2H, N⁺CH₂CH₂), 3,47 (*m*, 2 H, CH₂CH₂Br), 3,79-4,06 (*m*, 4 H, PCH₂N), 4,35 (*d*, 2H, *J*_{PH} = 6 Hz, PCH₂N⁺), 4,43-4,64 (*m*, 2H, NCH₂N), 4,82-5,00 (*m*, *J*_{HH} = 11 Hz, 4H, N⁺CH₂N) ppm. ¹³C{¹H} NMR (90 MHz, D₂O, 25 °C): 18,21 (*s*, CH₂CH₂CH₂Br), 28,64 (*s*, CH₂CH₂Br), 33,13 (*s*, CH₂Br), 45,77 (*d*, *J*_{PC} = 21 Hz, PCH₂N), 53,03 (*d*, *J*_{PC} = 34 Hz, PCH₂N⁺), 61,95 (*s*, N⁺CH₂CH₂), 69,49 (*s*, NCH₂N), 78,97 (*s*, N⁺CH₂N) ppm. ³¹P{¹H} NMR (145 MHz, D₂O, 25 °C): -83,7 (*s*) ppm. {O=(4-bromobutil-pta)}Br ³¹P{¹H} NMR (145 MHz, D₂O, 25 °C): -2,2 (*s*) ppm. Elemanalízis: A C₁₀H₂₀N₃PBr₂ (M = 371,25) vegyületre számított értékek (%): C, 32,35; H, 5,42; N, 11,31. Kísérletileg meghatározott értékek (%): C, 32,39; H, 5,92; N, 11,33.

3.2.2.4. (pta-Hexil)Br

Kitermelés: 202 mg (60 %). ¹H NMR (360 MHz, MeOD, 25 °C): 0,93 (*t*, 3H, *J*_{HH} = 7 Hz, CH₃), 1,01-1,30 (*m*, 6H, N⁺CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 1,65-1,74

(*m*, 2H, N⁺CH₂CH₂), 2,84 (*m*, 2H, N⁺CH₂CH₂), 3,76-4,04 (*m*, 4H, PCH₂N), 4,32 (*d*, 2H, *J*_{PH} = 6 Hz, PCH₂N⁺), 4,37-4,64 (*m*, 2H, NCH₂N), 4,71-5,09 (*m*, 4H, N⁺CH₂N) ppm. ¹³C{¹H} NMR (90 MHz, MeOD, 25 °C): 13,00 (*s*, CH₃), 19,31 (*s*, CH₂CH₃), 19,34 (*s*, CH₂CH₂CH₃), 21,30 (*s*, N⁺CH₂CH₂CH₃), 24,60 (*s*, N⁺CH₂CH₂), 45,77 (*d*, *J*_{PC} = 22 Hz, NCH₂P), 53,11 (*d*, *J*_{PC} = 33 Hz, PCH₂N⁺), 62,99 (*s*, N⁺CH₂CH₂), 70,01 (*s*, NCH₂N), 78,12 (*s*, N⁺CH₂N) ppm. ³¹P{¹H} NMR (145 MHz, D₂O, 25 °C): -83,7 (*s*) ppm {O=(pta-Hexil)}Br ³¹P{¹H} NMR (145 MHz, D₂O, 25 °C): -2,2 (*s*) ppm. Elemanalízis: A C₁₂H₂₅N₃PBr (M = 320,31) vegyületre számított értékek (%): C, 44,85; H, 7,84; N, 13,07. Kísérletileg meghatározott értékek (%): C, 44,72; H, 7,69; N, 13,04. ESI-MS(+): A C₁₂H₂₅N₃P = [M]⁺ számolt *m/z* = 241,316. Mért (metanolban) *m/z* = 241,310.

3.2.2.5. {(pta)-CH₂-C₆H₄-CH₂-(pta)}Cl₂

100,0 mg (0,637 mmol) pta-t és 55,7 mg α,α'-diklór-*p*-xilolt (0,318 mmol) 3 ml acetonban szuszpendáltam, majd 3 órán keresztül forraltam. A kiszűrt fehér csapadékot kevés hideg acetonnal mostam, majd exszikkátorban szárítottam a terméket.

Kitermelés: 115 mg (74 %). ¹H NMR (360 MHz, D₂O, 25 °C): 3,85 (*m*, 8H, PCH₂N), 4,20 (*s*, 4H, N⁺CH₂C), 4,54 (*m*, 8H, PCH₂N⁺, NCH₂N), 4,98 (*m*, 8H, NCH₂N⁺), 7,64 (*s*, 4H, H_{Ph}) ppm. ¹³C{¹H} NMR (90 MHz, D₂O, 25 °C): 45,56 (*d*, *J*_{PC} = 22 Hz, PCH₂N), 52,89 (*d*, *J*_{PC} = 33 Hz, PCH₂N⁺), 65,83 (*s*, N⁺CH₂-Ph), 69,38 (*s*, NCH₂N), 78,90 (*s*, NCH₂N⁺), 127,38 (*s*, CH_{Ph}), 133,68 (*s*, C_{Ph}) ppm. ³¹P{¹H} NMR (145 MHz, D₂O, 25 °C): -82,0 (*s*) ppm. ³¹P{¹H} NMR (145 MHz, MeOD, 25 °C): -79,5 (*s*) ppm. Elemanalízis: A P₂Cl₂N₆C₂₀H₃₂ (M = 489,36) vegyületre számított értékek (%): C, 49,08; H, 6,59; N, 17,17. Kísérletileg meghatározott értékek (%): C, 48,54; H, 6,21; N,

16,95. ESI-MS(+): A $P_2N_6C_{20}H_{32} = [M]^{2+}$ számolt $m/z = 209,100$. Mért (vízben) $m/z = 209,107$.

3.2.3. A szerves ionpárt tartalmazó vegyületek előállítása

Minden ionpár előállítása esetében 0,075 mmol N-alkilezett foszfint használtam. A (pta-Bn)Cl, a (pta-Butil)Br, a (pta-Hexil)Br, illetve a (4-bromobutil-pta)Br 0,5-0,5 ml vizes oldatához adtam 30 mg (0,075 mmol) *mtppps*-Na 3 ml vízben készült oldatát. Összeöntés után azonnal fehér csapadék jelent meg, amit pár perces keverés után szűrtem, kevés vízzel majd 3 x 6 ml dietil-éterrel mostam, és exszikkátorban szárítottam.

A szerves só vízben, éterben, hexánban, acetonban nagyon rosszul, metanolban közepesen, kloroformban és diklórmetánban jól oldódik.

3.2.3.1. (pta-Bn)(*mtppps*)

Kitermelés: 31,1 mg (70 %). 1H NMR (360 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): 3,54-3,87 (*m*, 4H, PCH_2N), 4,18-4,63 (*m*, 2H, PCH_2N^+ és *d*, 2H NCH_2N , *s*, 2H, N^+CH_2Ph), 5,03-5,30 (*m*, 4H, N^+CH_2N), 7,57-7,46 (*m*, 5H_{Ph} és 14H_{*mtppps*}) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (90 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): 46,87 (*d*, $J_{PC} = 21$ Hz NCH_2P), 52,41 (*d*, $J_{PC} = 33$ Hz, PCH_2N^+), 65,22 (*s*, N^+CH_2Ph), 70,47 (*s*, NCH_2N), 79,12 (*s*, N^+CH_2N), 125,39-146,69 (*m*, 4 C_{Ph}, aromás és 10 C_{*mtppps*}, aromás) ppm. $^{31}P\{^1H\}$ NMR (145 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): -84,0 (*s*) ppm, -4,3 (*s*) ppm. Elemanalízis: A $C_{31}H_{33}N_3O_3P_2S$ (M = 589,62) vegyületre számított értékek (%): C, 63,14; H, 5,64; N, 7,12. Kísérletileg meghatározott értékek (%): C, 63,48; H, 5,92; N, 7,07.

3.2.3.2. (pta-Butil)(*mtppps*)

Kitermelés: 27,1 mg (64 %). 1H NMR (360 MHz, MeOD, 25 °C): 0,89 (*t*, $J_{HH} = 7$ Hz, 3H, CH_3), 1,26 (*szextett*, $J_{HH} = 7$ Hz, 2H, CH_2CH_3), 1,50-1,74 és

2,62-2,91 (*m*, 4H, N⁺-CH₂CH₂CH₂CH₃), 3,67-4,02 (*m*, 4H, PCH₂N), 4,15-4,57 (*m*, 2H, PCH₂N⁺, 2H, NCH₂N), 4,61-5,03 (*m*, 4H, N⁺CH₂N), 7,07-7,82 (*m*, 14 H, aromás) ppm. ¹³C{¹H} NMR (90 MHz, MeOD, 25 °C): 13,94 (*s*, CH₃), 21,04 (*s*, CH₂CH₃), 22,70 (*s*, CH₂CH₂CH₃), 46,85 (*d*, J_{PC} = 21 Hz, PCH₂N), 54,00 (*d*, J_{PC} = 33 Hz, PCH₂N⁺), 63,44 (*s*, N⁺-CH₂CH₂), 71,36 (*s*, NCH₂N), 80,91 (*s*, N⁺CH₂N), 127,45-146,87 (*m*, aromás) ppm. ³¹P{¹H} NMR (145 MHz, MeOD, 25 °C): -82,9 (*s*) ppm, -4,4 (*s*) ppm. ³¹P{¹H} NMR (145 MHz, CDCl₃, 25 °C): -85,2 (*s*) ppm, -4,3 (*s*) ppm. Elemanalízis: A C₂₈H₃₅N₃O₃P₂S (M = 555,66) vegyületre számított értékek (%): C, 60,53; H, 6,34; N, 7,56; S, 5,77. Kísérletileg meghatározott értékek (%): C, 59,92; H, 6,48; N, 7,56; S, 5,82 %.

3.2.3.3. (pta-Hexil)(mtppps)

Kitermelés: 22,3 mg (51 %). ¹H NMR (360 MHz, MeOD, 25 °C): 0,82 (*m*, 3H, CH₃), 1,13-1,35 (*m*, 6H, N⁺-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 1,52-1,70 (*m*, 2H, N⁺-CH₂CH₂), 2,63-2,82 (*m*, 2H, N⁺-CH₂CH₂), 3,67-3,94 (*m*, 4H, PCH₂N), 4,13-4,55 (*m*, 2H, PCH₂N⁺ és 2H, NCH₂N), 4,60-4,99 (*m*, 4H, N⁺CH₂N), 6,93-7,78 (*m*, 14H, aromás) ppm. ¹³C{¹H} NMR (90 MHz, MeOD, 25 °C): 14,29 (*s*, CH₃), 20,68 (*s*, CH₂CH₃), 23,49 (*s*, CH₂CH₂CH₃), 27,38 (*s*, N⁺CH₂CH₂CH₂), 32,34 (*s*, N⁺CH₂CH₂), 47,38 (*d*, J_{PC} = 21 Hz, NCH₂P), 54,01 (*d*, J_{PC} = 33 Hz, N⁺CH₂P), 63,68 (*s*, N⁺-CH₂CH₂), 71,38 (*s*, NCH₂N), 80,93 (*s*, N⁺CH₂N) ppm. ³¹P{¹H} NMR (145 MHz, MeOD, 25 °C): -82,9 (*s*) ppm, -4,4 (*s*) ppm. ³¹P{¹H} NMR (145 MHz, CDCl₃, 25 °C): -85,0 (*s*) ppm, -4,3 (*s*) ppm. Elemanalízis: A C₃₀H₃₉N₃O₃P₂S (M = 583,66) vegyületre számított értékek (%): C, 61,73; H, 6,73; N, 7,19; S, 5,49. Kísérletileg meghatározott értékek (%): C, 60,85; H, 6,89; N, 7,16; S, 5,46.

3.2.3.4. (4-bromobutil-pta)(mtppps)

Kitermelés 32 mg 56 %. ^1H NMR (360 MHz, MeOD, 25 °C): 1,84 (*m*, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$), 2,84 (*m*, 2H, $\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3,45 (*m*, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$), 3,72-4,12 (*m*, 4H, PCH_2N), 4,21-4,66 (*m*, 2H, PCH_2N^+ , 2H, NCH_2N), 4,70-5,15 (*m*, 4H, $\text{N}^+\text{CH}_2\text{N}$), 7,17-8,09 (*m*, 14H, mtppps aromás) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (90 MHz, MeOD, 25 °C), 19,64 (*s*, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$), 30,72 (*s*, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$), 32,96 (*s*, CH_2Br), 47,50 (*d*, $J_{\text{PC}} = 21$ Hz, PCH_2N), 54,00 (*d*, $J_{\text{PC}} = 32$ Hz, PCH_2N^+), 62,49 (*s*, $\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2$), 71,35 (*s*, NCH_2N), 81,04 (*s*, $\text{N}^+\text{CH}_2\text{N}$), 126,19-147,10 (*m*, aromás) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (145 MHz, MeOD, 25 °C): -81,4 (*s*) ppm, -4,4 (*s*) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (145 MHz, CDCl_3 , 25 °C): -85,5 (*s*) ppm, -4,3 (*s*) ppm. Elemanalízis: A $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{BrN}_3\text{O}_3\text{P}_2\text{S}$ ($M = 634,5$) vegyületre számított értékek (%): C, 53,07; H, 5,40; N, 6,63; S, 5,06. Kísérletileg meghatározott értékek (%): C, 52,70; H, 5,55; N, 6,63; S, 5,17.

3.2.4. A félszendvics Ru-komplexek előállítása

3.2.4.1. $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}(\text{pta-Bn})(\text{mtppps})]\text{Cl}$

100,0 mg (0,169 mmol) $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2(\text{pta-Bn})]\text{Cl}$ -ot és 67,8 mg (0,169 mmol) (mtppps-Na)-t 15 ml metanolban oldottam fel. Az oldatot 10 órán keresztül forraltam, majd szobahőmérsékletűre hűtöttem, és HYFLO SUPER CEL-en szűrtem. Az oldószert csökkentett nyomáson eltávolítottam. A kapott narancssárga vegyületet (3 x 10 ml) dietil-éterrel mostam, végül szárítottam. Kitermelés: 112 mg (76 %). ^1H -NMR (360 MHz, MeOD, 25 °C): 1,23 (*m*, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2,04 (*m*, 3H, CH_3), 2,64 (*m*, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4,01-5,02 (*m*, 14H, PCH_2N , PCH_2N^+ , $\text{N}^+\text{CH}_2\text{Ph}$, NCH_2N , NCH_2N^+), 5,73 (*m*, 4H_{Ph} *p*-cimol) 6,83-8,90 (*m*, 5H, H_{Ph}, aromás, 14H, H aromás, mtppps) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (90 MHz, D_2O , 25°C): 16,99 (*s*, CH_3), 20,35 (*d*, $J = 22$ Hz $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 30,63 (*s*, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 48,43 (*d*, $J = 17$ Hz, PCH_2N), 50,71 (*d*, $J =$

19 Hz, PCH₂N⁺), 64,91 (*s*, N⁺CH₂Ph), 68,60 (*s*, NCH₂N), 79,88 NCH₂N⁺), 89,04 és 92,52 (*s*, CH_{Ph} aromás, *p*-cimol), 94,25 és 103,71 (*s*, C_{Ph} aromás, *p*-cimol), 127,25-144,00 (*m*, C_{Ph} aromás, és C aromás, *m*tppps) ppm. ³¹P{¹H} NMR (145 MHz, D₂O, 25 °C): 28,1 ppm (*d*, *J*_{PP} = 46 Hz) és -24,1 ppm (*d*, *J*_{PP} = 53 Hz). ³¹P{¹H} NMR (145 MHz, MeOD, 25 °C): 27,6 ppm (*d*, *J*_{PP} = 46 Hz) és -24,7 ppm (*d*, *J*_{PP} = 53 Hz). Elemanalízis: A C₄₁H₄₇N₃O₃P₂SCl₂Ru × H₂O (M = 913,81): vegyületre számított értékek (%): C, 53,89; H, 5,40; N, 4,59; S, 3,50. Kísérletileg meghatározott értékek (%): C, 53,29; H, 5,35; N, 4,44, S, 3,06. ESI-MS(+): A C₄₁H₄₇N₃O₃P₂SClRu = [M]⁺ számolt *m/z* = 860,154. Mért (vízben) *m/z* = 860,154.

3.2.4.2. [(η⁶-C₁₀H₁₄)RuCl₂(pta-Bn)][(η⁶-C₁₀H₁₄)RuCl₂(mtppps)]

100,0 mg (0,163 mmol) [(η⁶-C₁₀H₁₄)RuCl₂]₂-ot és 96,2 mg (0,163 mmol) (pta-Bn)(mtppps)-t 8 ml metanolban oldottam fel. Egy óra át szobahőmérsékleten kevertetem, majd az oldószert csökkentett nyomáson eltávolítottam. A kapott narancssárga vegyületet 2 ml vízzel, majd (3 x 10 ml) dietil-éterrel mostam, és végül szárítottam. A kapott komplex narancssárga színű por, metanolban, etanolban kloroformban jól, vízben rosszul oldódik.

Kitermelés: 139 mg (70 %)



¹H NMR (360 MHz, MeOD, 25 °C): 1,13 (*d*, *J* = 7 Hz, 6H, CH(CH₃)₂, **A**), 1,23 (*d*, *J* = 7 Hz, 6H, CH(CH₃)₂, **K**), 1,94 (*s*, 3H, CH₃, **A**), 2,05 (*s*, 3H, CH₃, **K**), 2,69 (*m*, 2H, CH(CH₃)₂), 4,30 (*m*, 4H, PCH₂N és 2H, PCH₂N⁺), 4,35 (*s*, 2H, N⁺CH₂Ph), 4,60 (*m*, 2H NCH₂N), 5,12 (*m*, 4H, NCH₂N⁺), 5,33 (*d*, *J* = 6,0 Hz, 4H, CH_{Ph} aromás, *p*-cimol, **A**) 5,87 (*m*, 4H CH_{Ph} aromás, *p*-cimol **K**), 7,30-8,54 (*m*, 5 H aromás pta-Bn, 14 H aromás mtppps) ppm. ³¹P{¹H} NMR (145 MHz, MeOD, 25 °C): 26,1 (*s*) ppm és -18,6 (*s*) ppm. Elemanalízis: A

C₅₁Cl₄H₆₁N₃O₃P₂Ru₂S (M = 1201,99) vegyületre számított értékek (%): C, 50,96; H, 5,11; N, 3,49. Kísérletileg meghatározott értékek (%): C, 50,77; H, 4,95; N, 3,38.

3.2.5. A $[\{(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2\}(\mu\text{-}\{(\text{pta})\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-}(\text{pta})\})\{(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2\}]\text{Cl}_2$ előállítás

100,0 mg (0,163 mmol) $[\{(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2\}_2]$ -ot t és 79,97 mg (0,163 mmol) $\{(\text{pta})\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-}(\text{pta})\}\text{Cl}_2$ -ot 10 ml metanolban oldottam. Az oldatot lassan forrásig melegítettem, majd 20 percig forraltam. Miközben az oldat lehűlt, narancssárga porszerű anyag vált ki. Csökkentett nyomáson eltávolítottam az oldószer felét. A szuszpenziót leszűrtem, és a szilárd terméket 3 x 3 ml etanollal és 3 x 10 ml éterrel mostam, végül megszárítottam.

Kitermelés: 91 mg (51 %). ¹H-NMR (360 MHz, MeOD, 25 °C): 1,07 (*d*, 12H, *J* = 7.0 Hz, CH(CH₃)₂), 1,89 (*m*, 6H, C-CH₃), 2,46 (*m*, 2H, CH(CH₃)₂), 3,92 (*m*, 8H, PCH₂N, 4H PCH₂N⁺, 4H, N⁺CH₂C), 4,54 (*m*, 4H, NCH₂N), 4,97 (*m*, 8H, NCH₂N⁺), 5,76 (*m*, 8H, CH_{Ph} aromás, *p*-cimol), 7,57 (*s*, 4H, H_{Ph} aromás, ligandum) ppm. ¹³C{¹H} NMR (90 MHz, D₂O, 25 °C): 17,95 (*s*, CH₃), 21,18 (*m*, CH(CH₃)₂), 30,61 (*s*, CH(CH₃)₂), 48,45 (*d*, *J* = 22 Hz, PCH₂N), 51,08 (*d*, *J* = 33 Hz, PCH₂N⁺), 65,12 (*s*, N⁺CH₂Ph, 69,31 (*s*, NCH₂N), 79,46 (*s*, NCH₂N⁺), 86,24 és 88,78 (*s*, CH_{Ph} aromás, *p*-cimol), 99,00 és 108,07 (*s*, C_{Ph} aromás, *p*-cimol), 127,10 (*s*, CH_{Ph} aromás, ligandum), 133,62 (*s*, C, aromás, ligandum) ppm. ³¹P{¹H} NMR (145 MHz, D₂O, 25 °C): -17,9 (*s*) ppm. Elemanalízis: A C₄₀H₆₀Cl₆N₆P₂Ru₂×2H₂O (M = 1138,01): vegyületre számított értékek (%): C, 42,22; H, 5,67; N, 7,38. Kísérletileg meghatározott értékek (%): C, 41,95; H, 5,29; N, 7,00. ESI-MS(+): A C₄₀H₆₀N₆P₂Cl₄Ru₂ = [M]²⁺ számolt *m/z* = 515,051. Mért (vízben) *m/z* = 515,059.

3.2.6. A Ru(II)-dmsó komplexek előállítása

3.2.6.1. *cisz-cisz*-[RuCl₂(dmsó)₄]

Irodalmi recept [19a] módosítása alapján 400 mg RuCl₃×3H₂O-ot oldottam gondosan oxigénmentesített 1,2 ml dmsó-ban argonáram mellett. A sötét oldatot $T = 128$ °C-ra melegítettem folyamatos kevertetés közben. Ezen a hőmérsékleten tartottam 5 percig, amíg az oldat színe narancssárgára változott. Lassú hűtés mellett citromsárga anyag vált ki. A szuszpenzióhoz 20 ml hideg vízmentes acetont adtam. A szűrés után kapott szilárd anyagot előbb 2 x 5 ml acetonnal, majd 5 x 5 ml dietil-éterrel mostam, szárítottam.

Kitermelés: 598 mg (64 %). ¹H NMR: (300 MHz, D₂O, 25 °C) 3,4 (*m*, 18 H, S-dmsó és O-dmsó, CH₃), 2,68 szabad dmsó (*s*, 6H, CH₃) ppm.

3.2.6.2. *cisz-cisz-transz*-[RuCl₂(dmsó)₂(pta)₂]

Schlenk-edényben 400 mg (0,82 mmol) [RuCl₂(dmsó)₄] komplexet oldottam 5 ml kloroformban, majd hozzáadtam 259 mg (1,64 mmol) pta-t. Az oldatot két óráig kevertetem sötétben, szobahőmérsékleten. Az oldószert csökkentett nyomáson eltávolítottam. Acetonnal és dietil-éterrel mostam, inert atmoszférában szobahőmérsékleten szárítottam, hűtőben argon alatt tároltam, mert a komplex erősen higroszkópos.

Kitermelés: 527 mg (82 %). ¹H NMR (360 MHz, CDCl₃, 25 °C): 3,35 (*s*, 12H, dmsó, CH₃), 4,43 (*s*, 12H, PCH₂N), 4,52 (*s*, 12H, NCH₂N) ppm. ¹H NMR (360 MHz, D₂O, 25 °C): 3,31 (*s*, 12H, dmsó, CH₃) 4,26 (*s*, 12H, PCH₂N), 4,43 (*s*, 12H, NCH₂N) ppm. ¹³C{¹H} NMR (90 MHz, CDCl₃, 25 °C): 51,20 (*s*, dmsó, CH₃), 51,47 (*t*, $J_{PC} = 7$ Hz, PCH₂N), 70,07 (*s*, NCH₂N) ppm. ³¹P{¹H} NMR (145 MHz, CDCl₃, 25 °C): -60,7 (*s*) ppm, D₂O-ban -57,9 (*s*) ppm. Elemanalízis: A C₁₆Cl₂H₃₆N₆O₂P₂S₂Ru× 0,5 CHCl₃ (M = 642,30) vegyületre számított értékek (%): C, 28,22; H, 5,23; N, 11,97;

S, 9,1. Kísérletileg meghatározott értékek (%): C, 28,67; H, 5,40; N, 12,17; S, 9,98. $S_{25^{\circ}\text{C}} = 34$ mg/ml víz. $\lambda_{\text{max}}(\text{H}_2\text{O}) / \text{nm}$ 338 ($\epsilon / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ 449). ESI-MS(+): A $\text{C}_{16}\text{Cl}_2\text{H}_{37}\text{N}_6\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_2\text{Ru} = [\text{M}]^+$ számolt $m/z = 643,031$. Mért (vízben) $m/z = 643,030$.

3.2.6.3. *cisz-cisz-transz-[RuCl₂(dms_o)₂(pta-H)₂]Cl₂*

Wasserman-csőben 10 mg *cisz-cisz-transz-[RuCl₂(dms_o)₂(pta)₂]* komplexet oldottam fel 1 ml 0,1 M-os HCl-oldatban és etanolt rétegeztem rá. Egy hét alatt sárga kristályok váltak ki az oldatból.

Kitermelés: 11 mg 95 %. Elemanalízis: A $\text{C}_{16}\text{Cl}_4\text{H}_{38}\text{N}_6\text{O}_2\text{P}_2\text{RuS}_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$ ($M = 737,52$) vegyületre számított értékek (%): C, 24,97; H, 5,76; N, 10,92; S, 8,33. Kísérletileg meghatározott értékek (%): C, 24,91; H, 5,53; N, 10,82; S 8,33.

3.2.6.4. *cisz-cisz-transz-[RuCl₂(dms_o)₂(pta-Bn)₂]Cl₂*

200 mg (0,41 mmol) $[\text{RuCl}_2(\text{dms}_o)_4]$ komplexet oldottam 3 ml oxigénmentesített vízben, majd 234 mg (0,82 mmol) 2 ml vízben oldott (pta-Bn)Cl-t adtam hozzá. Az oldatot két órán keresztül szobahőmérsékleten kevertetem fény kizárása mellett. Az oldószert csökkentett nyomáson eltávolítottam, majd a lehető legkevesebb mennyiségű metanolban oldottam fel a nyers terméket. A metanolos oldathoz 20 ml dietil-étert adtam, melynek hatására citromsárga vegyület vált ki. A terméket dietil-éterrel és acetonnal mostam, majd inert atmoszférában szárítottam.

Kitermelés: 246 mg (66 %). ^1H NMR (360 MHz, D_2O , 25 °C): 3,64 (s, 12H, dms_o, CH_3), 3,29-4,27 (m, 8H, NCH_2P), 4,19 (m, 4H, $\text{N}^+\text{CH}_2\text{Ph}$), 4,31 (m, 4H, $\text{N}^+\text{CH}_2\text{P}$), 4,51-4,61 (m, 4H, NCH_2N), 4,92-5,09 (m, 8H, $\text{N}^+\text{CH}_2\text{N}$), 7,57-7,46 (m, 10H, H_{Ph}) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (90 MHz, D_2O , 25 °C): 47,25 (t, $J_{\text{PC}} = 8$ Hz NCH_2P), 50,16 (s, dms_o, CH_3), 51,99 (d, $J_{\text{PC}} = 7$, PCH_2N^+),

66,37 (s, N⁺CH₂Ph), 69,80 (s, NCH₂N), 78,71 (s, N⁺CH₂N), 124,22 (s, Ph), 129,46 (s, Ph), 131,18 (s, Ph), 132,83 (s, Ph) ppm. ³¹P{¹H} NMR (145 MHz, D₂O, 25 °C): -36,5 (s) ppm, ³¹P{¹H} NMR (145 MHz, MeOD, 25 °C): -36,7 (s) ppm. Elemanalízis: A C₃₀Cl₄H₅₀N₆O₂P₂RuS₂×2H₂O (M = 895,71) vegyületre számított értékek (%): C, 38,67; H, 5,84; N, 9,02. Kísérletileg meghatározott értékek (%): C, 38,25; H, 6,17; N, 8,79. λ_{max}(H₂O) / nm 341 (ε / dm³ mol⁻¹ cm⁻¹ 691). ESI-MS(+): A C₃₀Cl₃H₅₀N₆O₂P₂RuS₂ = [M]⁺ számolt m/z = 860,265. Mért (vízben) m/z = 860,100.

3.2.6.5. *cisz-cisz-transz-[RuCl₂(dmsO)₂(pta-Me)₂](CF₃SO₃)₂*

100 mg (0,21 mmol) [RuCl₂(dmsO)₄]-t és 132,7 mg (0,41 mmol) (pta-Me)CF₃SO₃-t oldottam 5 ml oxigénmentesített vízben. Az oldatot 4 órán keresztül kevertetem fény kizárása mellett, szobahőmérsékleten. Az oldószert csökkentett nyomáson eltávolítottam, majd a lehető legkevesebb mennyiségű metanolban oldottam fel a sárga anyagot. Dietil-éter hozzáadásra sárga anyag vált ki a metanolos oldatból, amit inert atmoszféra alatt kiszűrtem, 3 x 5 ml acetonnal és 10 ml éterrel mostam, végül szárítottam. Hűtőben tárolom inert atmoszféra alatt.

Kitermelés: 134 mg (67 %). ¹H NMR (360 MHz, D₂O, 25 °C): 2,84 (s, 6H, N⁺-CH₃), 3,38 (s, 2H, dmsO, CH₃), 4,32 (s, 8H, PCH₂N), 4,44 (m, 4H, PCH₂N⁺), 4,52 (m, 4H, NCH₂N), 4,91-5,10 (m, 8H, N⁺CH₂N) ppm. ¹H NMR (360 MHz; MeOD, 25 °C): 2,82 (s, 6H, N⁺-CH₃), 3,32 (s, 12H, dmsO, CH₃), 4,35 (m, 8H, NCH₂P), 4,41 (m, 4H, N⁺CH₂P), 4,46 (m, 4H, NCH₂N), 5,12 (m, 8H, N⁺CH₂N) ppm. ¹³C{¹H} NMR (90 MHz, D₂O, 25 °C): 50,14 (s, dmsO, CH₃), 46,97 (t, J_{PC} = 7 Hz NCH₂P), 49,43 (s, N⁺-CH₃), 55,38 (t, J_{PC} = 7 Hz N⁺CH₂P), 68,79 (s, NCH₂N), 79,99 (s, N⁺CH₂N), 121,34 (s, CF₃SO₃⁻) ppm. ³¹P{¹H} NMR (145 MHz, D₂O, 25 °C): -39,7 (s) ppm, MeOD-ban: -37,7 (s) ppm. ¹⁹F{¹H} NMR (283 MHz, D₂O, 25 °C): -79,1

(*s*, CF₃SO₃⁻) ppm. Elemanalízis: A C₂₀Cl₂F₆H₄₂N₆O₈P₂RuS₂ × 2H₂O (M = 906,62) vegyületre számított értékek (%): C, 23,86; H, 4,60; N, 8,34; S, 12,74. Kísérletileg meghatározott értékek (%): C, 23,99; H, 4,53; N, 8,18; S, 13,00. λ_{max}(H₂O)/nm 344 (ε/dm³ mol⁻¹ cm⁻¹ 480). ESI-MS (+) A C₂₂H₄₂F₃N₆O₅P₂RuS₂ = [M-CF₃SO₃]⁺ mért *m/z* = 821,013, számolt *m/z* = 821,022. S_{25°C} = 63 mg/ml vízben.

3.2.7. A pta-t tartalmazó Ru(II)-kloro komplexek előállítása

3.2.7.1. [RuCl₂(H₂O)(pta)₃]

183,15 mg (1,16 mmol) pta-t oldottam 15 ml vízben, és 372,2 mg [RuCl₂(PPh₃)₃] (0,39 mmol) 50 ml diklórmétánnal készített oldatával fény kizárása mellett kevertettem szobahőmérsékleten, egy éjszakán keresztül. A szerves fázis elválasztása után azt HYFLO SUPER CEL rétegen szűrtem, majd az oldószert csökkentett nyomáson eltávolítottam. A visszamaradó sárga anyagot 2 ml acetonnal majd etanollal, 6 x 6 ml éterrel mostam, végül vákuumban szárítottam.

Kitermelés 168,1 g (65 %). ¹H NMR (360 MHz, D₂O, 25 °C): 3,94 (*s*, 6H, PCH₂N), 4,49 (*s*, 6H, NCH₂N), 4,24 (*s*, 12H, PCH₂N), 4,55 (*s*, 12H, NCH₂N) ppm. ¹³C NMR (90 MHz, D₂O, 25 °C): 70,71 (*s*, NCH₂N), 48,16 (*d*, J_{CP} = 6,0 Hz, PCH₂N), 70,81 (*s*, NCH₂N), 48,16 (*s*, PCH₂N) ppm. ³¹P{¹H} NMR (145 Mhz, D₂O, 25 °C): -4,7 (*t*, J_{PP} = 36,0 Hz, P_{transz-Cl}, 1P), -45,9 (*d*, J_{PP} = 35,0 Hz, P_{transz-P}, 2P) ppm. Elemanalízis: A C₁₈H₃₈N₉Cl₂OP₃Ru × 2H₂O (M = 694,48) vegyületre számított értékek (%): C, 30,99; H, 6,07; N, 18,7. Kísérletileg meghatározott értékek (%): C, 31,09; H, 5,79; N, 17,60. ESI-MS(+): A C₁₈H₃₈N₉Cl₁OP₃Ru = [M]⁺ számolt *m/z* = 628,110. Mért (vízben) *m/z* = 628,117.

3.2.7.2. $[RuCl_3(pta-H)_3]Cl_2$

Wasserman-csőben 10 mg $[RuCl_2(H_2O)(pta)_3]$ -t oldottam fel 1 ml 0,1 M-os HCl-oldatban, majd izopropanolt rétegeztem rá. Egy hét alatt narancssárga kristályok váltak ki az oldat elszíntelenedésével párhuzamosan. A kivált kristályokat dietil-éterrel mostam, majd szárítottam.

Kitermelés: 11,5 mg (92 %). $^{31}P\{^1H\}$ NMR (145 Mhz, D_2O , 25 °C): 2,3 (*t*, $J_{PP} = 36,0$ Hz, $P_{trans-Cl,1P}$), -36,2 (*d*, $J_{PP} = 35,0$ Hz, $P_{trans-P, 2P}$) ppm. Elemanalízis: A $C_{18}H_{39}N_9Cl_5P_3Ru \times 3H_2O$ (M = 806,87) vegyületre számított értékek (%): C, 27,40; H, 5,49; N, 15,98. Kísérletileg meghatározott értékek (%): C, 26,69; H, 5,69; N, 15,48.

3.2.7.3. $[(pta)_3Ru(\mu-Cl)_3Ru(pta)_3]Cl$

„A” módszer:

100 mg (0,16 mmol) $[RuCl_2(H_2O)(pta)_3]$ -t oldottam 10 ml oxigénmentesített vízben. Az oldatot egy éjszakán keresztül világítottam meg, miközben színe narancssárgáról citromsárgára változott. Az oldószert csökkentett nyomáson elpárologtattam. A nyers terméket 3 x 5 ml hideg etanollal és 5 x 10 ml dietil-éterrel mostam, majd szárítottam.

Kitermelés: 75 mg (75 %).

„B” módszer

Egy kvarcküvetába bemért 109 mg (0,22 mmol) $[RuCl_2(dmsO)_4]$ -t és 105,9 mg (0,66 mmol) pta-t 2 ml vízben feloldottam, és egy éjszakán keresztül megvilágítottam az oldatot. A kétmagvú komplexet a „A” módszer során ismertetett módszerrel különítettem el. Kitermelés: 101 mg (70 %). 1H NMR (300 MHz, D_2O , 25 °C): 4,09 (*s*, 36H, NCH_2N), 4,48 (*s*, 36H, NCH_2P) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (90 MHz, D_2O , 25 °C): 51,50 (*s*, NCH_2P), 70,68 (*s*, NCH_2N) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (95 MHz, D_2O , 25 °C): 53,86 (*s*, NCH_2P), 70,69 (*s*, NCH_2N) ppm. $^{31}P\{^1H\}$ NMR (90 MHz, D_2O , 25 °C): -14,6 (*s*) ppm.

Elemanalízis: A $C_{36}H_{72}N_{18}Cl_4P_6Ru_2 \times 3H_2O$ ($M = 1340,92$) vegyületre számított értékek (%): C, 32,24; H, 5,86; N, 18,80. Kísérletileg meghatározott értékek (%): C, 32,51; H, 5,95; N, 18,04. UV-VIS $\lambda_{max}(H_2O)$ / nm 362 ($\epsilon / dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$ 3013) ESI-MS(+): A $C_{36}H_{72}N_{18}Cl_3P_6Ru_2 = [M]^+$ számolt $m/z = 1251,177$. Mért (vízben) $m/z = 1251,163$.

3.3. Kísérleti módszerek

3.3.1. Katalitikus kísérletek

3.3.1.1. Reakciók H_2 -gázzal

A szilárd katalizátort belemértem egy zárható, gázbevezetővel ellátott, csiszolatos edénybe (Schlenk-edénybe), majd gumiszeptummal lezártam a tetejét. Csökkentett nyomáson eltávolítottam a levegőt, majd az edényt inert gázzal töltöttem fel. Ezt a műveletet többször is megismételtem. Inert gázzal átöblített fecskendővel adtam hozzá a szilárd anyaghoz az előre oxigénmentesített oldószereket, oldatokat. Az edényt feltöltöttem atmoszférikus nyomású hidrogéngázzal. A szorbinsav hidrogénezésekor nem zárt rendszert alkalmaztam, hanem az edényhez buborékszámolóval ellátott visszafolyós hűtőt csatlakoztattam, és hidrogéngázt buborékolttam keresztül az oldaton.

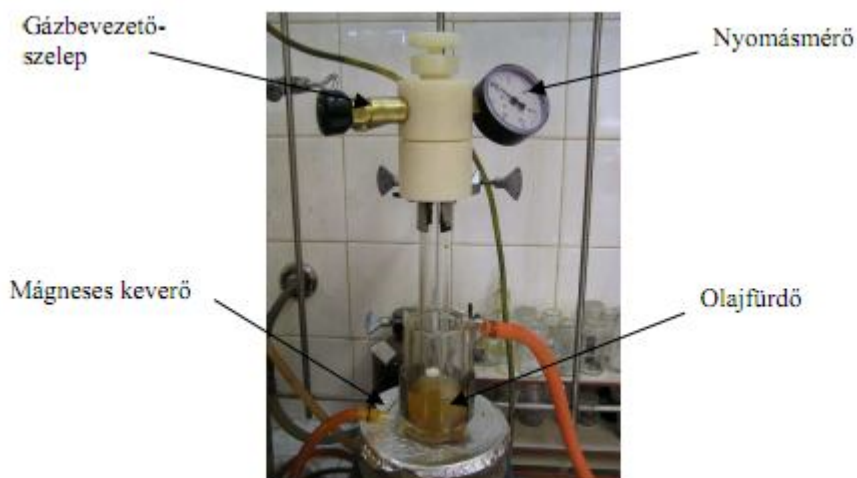
Mindkét kísérleti elrendezés esetén intenzíven kevertetem az oldatot a kívánt hőmérsékleten, majd fecskendővel hozzáadtam a szubsztrátumot.

Atmoszférikusnál nagyobb nyomáson végzett hidrogénezésekhez a 3.3.1.1. ábrán látható nyomásálló üvegreaktort alkalmaztam.

Tekintve, hogy a reaktor falának nyomásterhelése maximálisan 12 bar, a katalitikus reakciókat 10 bar nyomásig végeztem. A biztonságos munka

érdekében az üvegreaktor falát fémháló vette körül, és az edény gázzal töltését fülke alatt végeztem.

Az üvegreaktorba bemértem a szükséges szilárd anyagokat, majd a tetejét lezártam. A reaktort a gázbevezető csapon keresztül vákuum alá helyeztem, és nitrogénnel átöblítettem. Ezt a műveletet többször is megismételtem. Az oxigénmentesített vizet, valamint a szubsztrátum szerves oldószerrel készült oldatát fecskendővel jutattam be a reaktor tetején található szilikongumi-szeptummal lezárt nyíláson keresztül. Mágneses keverővel kevertetem az elegyet, és a megfelelő hőmérsékletet termosztáttal állítottam be, majd a rendszert feltöltöttem a megfelelő nyomású hidrogéngázzal. A nyomást a reaktoron található csappal, és az ugyancsak a reaktoron levő manométerrel állítottam be. Adott idő múlva a reaktort lehűtöttem, majd megszüntettem a túlnyomást.



3.1.1.1. ábra: A nyomásálló reaktor

3.3.1.2. Hidrogénátviteli reakciók

Egy Schlenk-edénybe szilárdan mértem be a megfelelő mennyiségű Na-formiátot és a katalizátort, majd átöblítettem inert gázzal. Gondosan

oxigénmentesített vizet adtam hozzá, és az oldatot intenzív keverés mellett állandó hőmérsékleten tartottam, majd a szubsztrátum szerves oldószerrel készített oldatát adtam az edénybe.

3.3.2. A szerves termékek mennyiségének meghatározása

A reakciók végén lehűtött rendszerekből a szerves fázist eltávolítottam, és azt vízmentes MgSO_4 és HYFLO SUPER CEL rétegen átengedtem, majd kromatografáltam.

A gázkromatográfias analízishez lángionizációs (FID) detektorral ellátott HEWLETT PACKARD 5890 Series II típusú és Agilent 7890A típusú gázkromatográfokat használtam. Az elválasztáshoz Chrompack WCOT Fused Silica 30 m \times 32 μm CP WAX52CB és CARBOWAX 30M kapilláris kolonnák álltak rendelkezésre. A konverziót a termék és a kiindulási anyagok területéből számítottam belső standard (dekán) használata mellett. A párhuzamos mérések eredményeit csak akkor fogadtam el, ha a közöttük lévő különbség 3 %-on belüli volt.

A vízdoldható allil-alkoholok esetében ^1H -NMR módszert használtam. A reakcióelegyből 0,3 ml mintát vettem, majd 0,5 ml-re egészítettem ki D_2O -val. A konverziót az egyes jelekhez tartozó integrálarányokból számítottam ki.

3.3.3. A ligandumok és a komplexek összetételének, szerkezetének vizsgálata

Az ^1H - ^{31}P - és ^{13}C -NMR méréseket szobahőmérsékleten végeztem, és az ^1H -NMR mérésekhez tetrametil-szilánt a ^{31}P mérésekhez pedig 85 % H_3PO_4 -et alkalmaztam standardként. Debrecenben BRUKER DRX 360,

Almeriában pedig Bruker AVANCE DRX300 készüléket használtam, amelyen ^{19}F méréseket is kiviteleztem.

A ESI-MS adatokat BRUKER BioTOF II ESI-TOF tömegspektrométer segítségével gyűjtötte be Dr. Nagy Lajos, a DE- Alkalmazott Kémiai Tanszéken.

Az elemanalíziseket Dr. Kiss Attila végezte el Elementar Vario Micro (CHNS) készülékkel.

A röntgenkrisztallográfiás méréseket a Debreceni Egyetemen Bruker-Nonius gyártmányú, MACH3 típusú négykörös egykristály diffraktométeren végeztük, $\text{Mo K}\alpha$ sugárzással, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, ω - módszerrel. A szerkezeteket a SIR-92 software [84a] segítségével oldottuk meg és az F^2 értékek felhasználásával a SHELX-97 [84b] programmal finomítottuk. Az ábrákat a WINGX-97 csomag [84c] és a Mercury program felhasználásával készítettem. Az Almériai Egyetemen Bruker APEXCCD diffraktométert használtunk az adatgyűjtéshez.

3.3.4. A pK értékek meghatározása ^{31}P -NMR titrálással

A Ru-komplexek pH-tól függő ^{31}P -NMR spektrumait a BRUKER DRX 360 készüléken vettem fel $25 \text{ }^\circ\text{C}$ -on. Az ionerősség $0,2 \text{ mol/dm}^3$ (KCl) volt. A $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{pta})_2]$ -t $0,2 \text{ mol/dm}^3$ KNO_3 -ban oldottam fel, mely D_2O -val készült. A $0,01 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{pta})_2]$ tartalmazó oldatok pH-ját (1,1-10,0) tömény NaOD és HNO_3 -mal felhasználásával állítottam be.

A pH^* értékét Radelkis OK-117 pH-meter-rel határoztam meg. A pH^* értékéből a pD -t a következő egyenlet felhasználásával állapítottam meg $\text{pD} = \text{pH}^* + 0,44$ [85].

3.3.5. Fotokémiai mérések

Az Almeriai Egyetemen az NMR csövek folyamatos megvilágításához egy helyi fejlesztésű fotoreaktort használtam (Spanish Patent: P200200835 ES 2206017 A1 2004.), melynek fényforrása 150 W-os halogénlámpa.

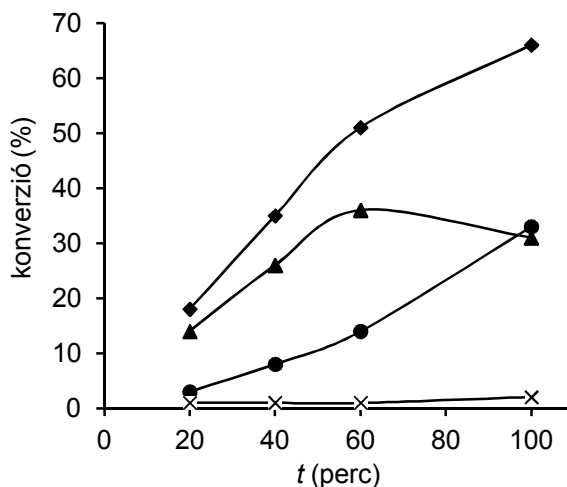
A Debreceni Egyetemen ugyancsak 150 W-os halogén izzót (Osram, 64640HLX) használtam, és az oldatot tartalmazó, termosztált, keverhető Schlenk-edény 21 cm-re volt a fényforrástól.

4. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELEÉSÜK

4.1. Szorbinsav hidrogénezése egy- és kétfázisú rendszerekben [RhCl(PPh₃)₃] és [RhCl(mtppps-Na)₃] katalizátorokkal

4.1.1. A szorbinsav hidrogénezése [RhCl(PPh₃)₃] katalizátorral egyfázisú rendszerben

Kizárólag hexánsav képződéséről számoltak be, amikor a szorbinsavat [RhCl(PPh₃)₃] jelenlétében hidrogénezték $T = 22$ °C-on három bar nyomású hidrogéngázzal [31]. Kísérleteim során azonban alacsonyabb, egy bar nyomáson végzett hidrogénezéskor $T = 40$ °C-on az etil-acetátban (EtOAc) oldott szorbinsavból monoénsavak is képződtek: $t < 100$ perc időtartományban a *transz*-hex-2-énsav volt a főtermék, és jelentős mennyiségű hexánsav is képződött (4.1.1. ábra).



4.1.1. ábra: A szorbinsav Wilkinson-katalizátorral végzett hidrogénezésének időfüggése konverzió (♦), *transz*-hex-2-énsav (▲), *transz*-hex-3-énsav (x), hexánsav (●) $T = 40$ °C, 0,01 mmol [RhCl(PPh₃)₃], [szubszt.]/[Rh] = 18, $V_{(\text{EtOAc})} = 5$ ml, $p(\text{H}_2) = 1$ bar

100 perc elteltével a teljesen telített sav került túlsúlyba, mert a lassabban hidrogéneződő *transz*-hex-2-énsav is telítődött. Független kísérletekben igazoltam, hogy ilyen körülmények között egy óra alatt a *transz*-hex-2-énsavnak 6 %-a alakult át. A *transz*-hex-3-énsav hidrogénezése azonban sokkal gyorsabb volt: 20 perc alatt a teljes mennyisége hexánsavvá alakult. Ezek alapján valószínűsíthető, hogy a reakció kezdeti szakaszában keletkező hexánsav a *transz*-hex-3-énsavból keletkezett.

A szorbinsavat $p = 10$ bar hidrogéngáz nyomáson is redukáltam, és tapasztalataim szerint a konverzió nem, de a hexánsav aránya megnőtt az elegyben (4.1.1. táblázat).

4.1.1. táblázat: A szorbinsav és származékainak hidrogénezése 10 bar nyomáson

szubsztrátum	konverzió (%)	<i>transz</i> -hex-3-énsav (%)	<i>transz</i> -hex-2-énsav (%)	hexánsav (%)
szorbinsav	52	1	12	39
<i>transz</i> -hex-2-énsav	12	-	88	12
<i>transz</i> -hex-3-énsav	100	0	-	100

$T = 40$ °C, 0,01 mmol $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$, $[\text{szubszt.}]/[\text{Rh}] = 18$, $V_{(\text{EtOAc})} = 5$ ml, $p(\text{H}_2) = 10$ bar, $t = 1$ h

A *transz*-hex-2-énsav ilyen körülmények között is lassabban hidrogéneződött, mint a *transz*-hex-3-énsav.

4.1.2. A víz hatása a szorbinsav és metilészterének $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ által katalizált hidrogénezésére

Az izolált kettőskötést tartalmazó nona-3,8-diénsav $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ -nal történő hidrogénezésére kedvező hatást gyakorolt, ha a szerves fázissal azonos térfogatú vizet adtak a rendszerhez [30].

Megvizsgáltam, hogy az etil-acetátban oldott szorbinsav átalakulására vonatkozó 51 %-os konverzió ($t = 1$ h, $T = 40$ °C) hogyan változik víz hozzáadására. A 4.1.2.a táblázatban (a víz jelenlétében meghatározott

adatokat **félkövér** számokkal tüntettem fel) látható, hogy nemcsak a konverzió csökkent jelentősen (20 %-ra), hanem a termékarány is oly módon változott, hogy a *transz*-hex-2-énsav és a hexánsav mennyisége közel azonosra vált. A $T = 60\text{ °C}$ -on pedig a monoénsavra vonatkoztatott regio-szelektivitás már oly mértékben romlott, hogy a hexánsav vált a főtermékké.

4.1.2.a táblázat: A szorbinsav hidrogénezése $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ katalizátorral vizes fázis **jelen-** és távollétében

T	$V_{(\text{víz})} / V_{(\text{EtOAc})}$	konverzió (%)	<i>transz</i> -hex-2-énsav (%)	<i>transz</i> -hex-3-énsav (%)	hexánsav (%)
40 °C	0	51	36	1	14
	1	20	8	1	11
50 °C	0	52	27	2	23
	1	23	11	1	11
60 °C	0	84	43	6	35
	1	70	24	4	42

0,01 mmol $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$, $[\text{szubszt.}]/[\text{Rh}] = 18$, $V_{(\text{EtOAc})} = 5\text{ ml}$, $V_{(\text{víz})} = 5\text{ ml}$, $p(\text{H}_2) = 1\text{ bar}$

A víz kedvezőtlen hatását úgy értelmezhetjük, hogy a vízben a szorbinsav részlegesen deprotonálódik, és nemcsak az olefin, hanem a karboxilátcsoport is koordinálódik átmenetileg a Rh-ionhoz. Ezért célszerűnek láttam a szorbinsav és a monoénsavak észtereinek a vizsgálatát is. Ilyen kísérleteket nona-3,8-diénsavnak a metilészterével már végeztek [30]. Azt tapasztalták, hogy az észter hidrogéneződésének szelektivitása nem változott a víz hatására.

Előállítottam a szorbinsav metilészterét, és etil-acetátban oldva atmoszférikus nyomáson hidrogéneztem $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ jelenlétében $T = 40\text{--}60\text{ °C}$ hőmérsékleteken. A 4.1.2.b táblázatban dőlt számokkal jelöltem a szorbinsav azonos körülmények között végzett hidrogénezésének eredményeit.

4.2.1.b táblázat: A szorbinsav metilészterének és a *szorbinsavnak* a hidrogénezése különböző hőmérsékleteken

T	konverzió (%)	hexánsav-metilészter, hexánsav (%)	<i>transz</i> -hex-2-énsav-metilészter, <i>transz</i>-hex-2-énsav (%)	<i>transz</i> -hex-3-énsav-metilészter, <i>transz</i>-hex-3-énsav (%)
40 °C	75	31	39	-
	51	14	36	1
50 °C	80	35	39	-
	52	23	27	3
60 °C	90	37	45	-
	84	35	43	1

0,01 mmol [RhCl(PPh₃)₃], [szubszt.]/[Rh] = 18, $V_{(\text{EtOAc})} = 5$ ml, $V_{(\text{víz})} = 5$ ml, $p(\text{H}_2) = 1$ bar

Az észter hidrogénezése etil-acetátban gyorsabb volt, mint a szorbinsavé. A különbség oka az lehet, hogy az etil-acetátban található víz (külön nem vízmentesítettük az oldószert) kiválthatja a szorbinsav kismértékű disszociációját, és az ennek révén kialakuló karboxilát csoport koordinálódhat a Rh-hoz. Természetesen az észternél ilyen, katalitikus ciklust gátló effektus nem lép fel.

Előállítottam a *transz*-hex-2-énsav metilészterét is (a gázkromatográfiás elemzéshez használt hexánsav metilésztere is saját készítésű volt), és $T = 40$ °C-on ez a vegyület is gyorsabban hidrogéneződött, mint a szabad sav. A 4.1.2.b táblázat körülményei között hidrogénezve a *transz*-hex-2-énsav-metilészterét, a konverzió 11 % volt, míg a *transz*-hex-2-énsav 6 %. Ezzel értelmezhető, hogy a szorbinsav észtere nagyobb hányadban alakult át hexánsav-észterré, mint a szorbinsav hexánsavvá.

4.1.3. A szorbinsav hidrogénezése egy- és kétfázisú rendszerekben

[RhCl(*mtp*pms-Na)₃] katalizátorral

A szorbinsav K-sója jól oldódik vízben, és az ugyanebben a közegben oldott [RhCl(*mtp*pms-Na)₃] jelenlétében $p = 1$ bar nyomású hidrogén

atmoszférában végeztem el a K-szorbát redukcióját. Az egy óra után mért konverzió értéke megegyezett a szerves fázisban tapasztaltakkal $T = 40\text{ °C}$ -on, de $T = 60\text{ °C}$ -on a vízdoldható komplex aktivitása kisebb volt, mint a $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ -é. A $[\text{RhCl}(\text{mtppps-Na})_3]$ használata esetén a főtermék a *transz*-hex-2-énsav volt, de a hőmérséklet emelésével párhuzamosan növekedett a hexanoát mennyisége is (4.1.3. táblázat).

4.1.3. táblázat: A K-szorbát hidrogénezése vízben a $[\text{RhCl}(\text{mtppps-Na})_3]$ katalizátorral

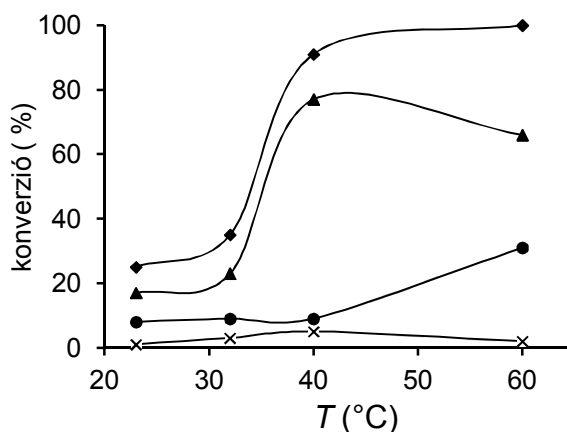
T	konverzió (%)	<i>transz</i> -hex-2-enoát (%)	<i>transz</i> -hex-3-enoát (%)	hexanoát (%)
40 °C	50	36	1	13
50 °C	57	35	1	21
60 °C	70	38	1	31

0,01 mmol $[\text{RhCl}(\text{mtppps-Na})_3]$, [szubszt.]/[Rh] = 18, $V_{(\text{viz})} = 5\text{ ml}$, $p(\text{H}_2) = 1\text{ bar}$

A K-szorbátot vizes-szerves kétfázisú rendszerben is hidrogéneztem úgy, hogy a szerves fázist a $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ etil-acetátban készült oldata alkotta. Az előbbiekkal megegyező körülmények között $T = 40\text{ °C}$ -on egy óra alatt nem történt átalakulás, és $T = 60\text{ °C}$ -on is csupán 2 %-os volt a konverzió. A jelenség magyarázata az lehet, hogy a szorbát-ionok gyakorlatilag nem oldódnak át a szerves fázisba, így nem találkozhatnak a katalizátorral.

Azonban abban a vizes-szerves kétfázisú rendszerben, melyben a szorbinsav volt a szerves, és a katalizátor a vizes fázisban, a szorbinsav hidrogénezése már szobahőmérsékleten is végbement (4.1.3.a ábra).

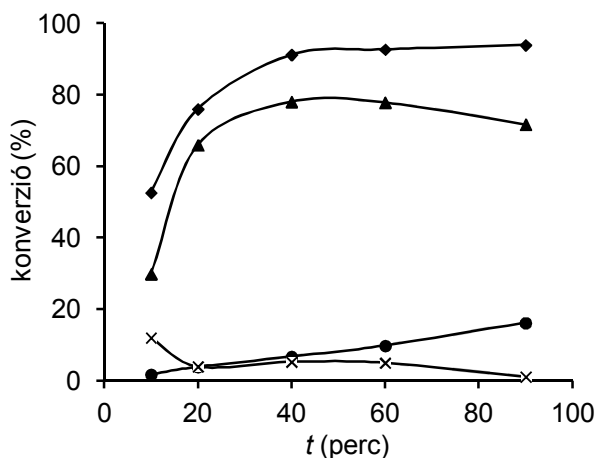
Emelve a hőmérsékletet a konverzió és a *transz*-hex-2-énsav mennyisége is jelentősen megnövekedett. Az ideális hőmérsékletnek a $T = 40\text{ °C}$ -t találtam (a hőmérsékletet további emelésével a hexánsav mennyisége a *transz*-hex-2-énsav rovására nőtt). Ezen a hőmérsékleten a reakció a 40. percben már közel maximális konverziót ért el (4.1.3.b ábra).



4.1.3.a ábra: A szorbinsav $[\text{RhCl}(\text{mtppps-Na})_3]$ által katalizált, kétfázisú hidrogénezése különböző hőmérsékleteken

konverzió (◆) *transz*-hex-2-énsav (▲), *transz*-hex-3-énsav (x) hexánsav (●).
 0,01 mmol $[\text{RhCl}(\text{mtppps-Na})_3]$, $t = 1 \text{ h}$, $[\text{szubszt.}]/[\text{Rh}] = 18$, $V_{(\text{EtOAc})} = 5 \text{ ml}$, $V_{(\text{víz})} = 5 \text{ ml}$,
 $p(\text{H}_2) = 1 \text{ bar}$

A *transz*-hex-2-énsav mennyisége is ekkor volt a legnagyobb, mert a reakcióidőt növelve ez a vegyület is telítődik – az előbbinél lassabb folyamatban – hexánsavvá.



4.1.3.b ábra: A szorbinsav $[\text{RhCl}(\text{mtppps-Na})_3]$ által katalizált, kétfázisú hidrogénezésének időfüggése

konverzió (◆) *transz*-hex-2-énsav (▲), *transz*-hex-3-énsav (x) hexánsav (●).
 0,01 mmol $[\text{RhCl}(\text{mtppps-Na})_3]$, $[\text{szubszt.}]/[\text{Rh}] = 18$, $V_{(\text{EtOAc})} = 5 \text{ ml}$, $V_{(\text{víz})} = 5 \text{ ml}$,
 $p(\text{H}_2) = 1 \text{ bar}$, $T = 40 \text{ °C}$

A $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ vegyület által katalizált hidrogénezés – az irodalomban elfogadott – mechanizmusát alapul véve, a redukcióra a reakcióelegy foszfin tartalma is hatással lehet. Ezért a $[\text{RhCl}(\text{mtpms-Na})_3]$ -hoz képest néhányszoros feleslegben (mtpms-Na)-t is adtam a vizes oldathoz, azonban az adalék nem volt hatással a reakciókra.

Ugyanakkor az oldat ^{31}P NMR-spektrumában nemcsak a szabad foszfin jele ($\delta = -4,36$ ppm), hanem egy másik is látható volt $\delta = 26$ ppm-nél. Kimutattam, hogy ez a szorbinsavval képzett foszfóniumsóhoz rendelhető (a *transz*-hex-2-énsav esetében nem képződött foszfónium só ilyen körülmények között). Azt feltételezzük, hogy a feleslegben adott foszfin sebességsökkentő hatása azért nem érvényesül, mert a szorbinsav – a foszfóniumsó képzése révén – „megköti” a foszfin feleslegét. Hasonló tapasztalatokra tettek szert Bényei is munkatársai is [86].

Összevetve a $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ és a $[\text{RhCl}(\text{mtpms-Na})_3]$ által katalizált egy- és kétfázisú reakciókat, mind a konverzió, mind az iparilag fontos monoénsav képződésének szempontjából; a kétfázisú, vízdoldható komplex által katalizált folyamat volt a legkedvezőbb. A monoénsavra vonatkozó szelektivitás magyarázata az lehet, 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.

4.2. A pta és származékainak Ag(I), és Ru(II)-komplexei

4.2.1. A pta származékok előállítása

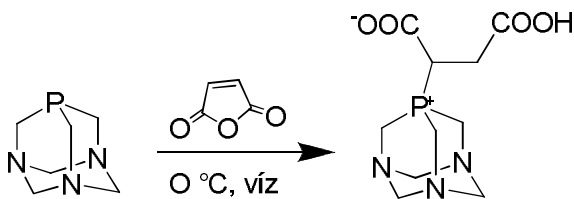
4.2.1.1. A foszfor atomon módosított pta származékok előállítása

A szorbinsav és a mtpms-Na közötti kölcsönhatás feltételezése azon alapult, hogy már korábban szisztematikus vizsgálatok folytak a foszfin

aktivált olefinekkel képzett foszfóniumsóival kapcsolatban [8a,b], de a pta vonatkozásában hasonló tapasztalatokról nem számoltak be.

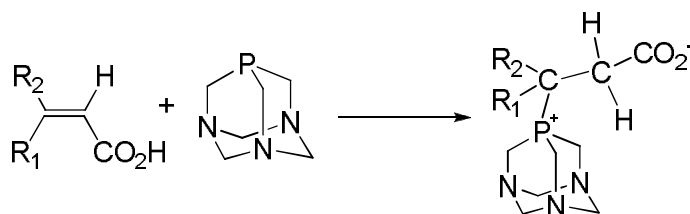
A pta-val képzett foszfóniumsó kutatására azonban elsődlegesen nem ennek a hiánynak pótlása indított, hanem a foszfin gyűrűs savanhidridekkel elvégzett reakcióiban tett megfigyeléseim. Míg a borostyánkősav-anhidridet és pta-t tartalmazó oldat ^{31}P -NMR spektrumában $\delta = -75,1$ ppm (s) kémiai eltolódásnál jelentkezett új jel, addig a telítetlen változat, a maleinsavanhidrid használata esetén $\delta = -34,0$ ppm (s) volt a jellemző.

A $\delta = -75,1$ ppm (s) kémiai eltolódás arra utalt, hogy a borostyánkősav anhidridje a hangya- és ecetsavanhidridhez hasonlóan felnyitotta az adamantángyűrűt [41a,b;52;60]. A maleinsavanhidridet tartalmazó oldat ESI-MS és ^{13}C -NMR spektruma azonban azt mutatta, hogy nem a gyűrűfelhasadással járó acilezés, hanem addíciós reakció játszódott le a 4.2.1.1.a ábra szerint.



4.2.1.1.a ábra: A maleinsavanhidrid és a pta reakciója (pta-Bor előállítás)

A foszfor atomon lejátszódó addíció nemcsak a maleinsavanhidriddel ment végbe három óra alatt, hanem magával a savval is (4.2.1.1.b ábra).



$R_1 = \text{COOH}, R_2 = \text{H}$ maleinsav
 $R_1 = \text{H}, R_2 = \text{COOH}$ fumársav
 $R_1 = \text{CH}_2\text{COOH}, R_2 = \text{H}$ glutakonsav

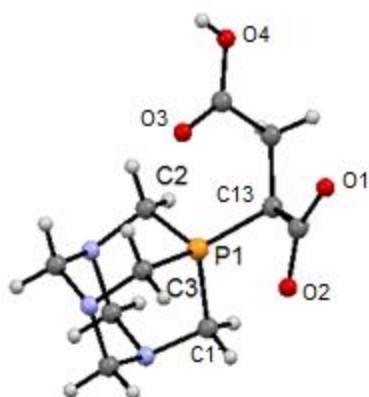
4.2.1.1.b ábra: A pta-t tartalmazó foszfóniumsók előállítása

A maleinsav izomerjével, a fumársavval azonban egy hét múlva is csak 20 %-os konverzióval képződik a foszfóniumsó.

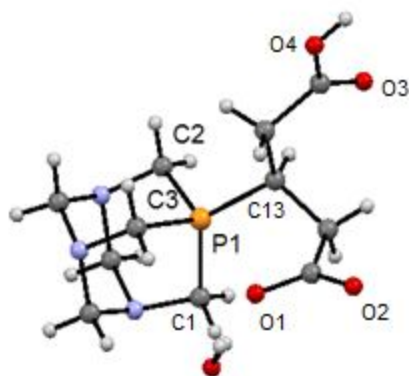
A glutakonsavval $T = 70$ °C-on 7 óra alatt alakult ki az adduktum. Mindkét foszfóniumsót jellemeztem ^{13}C -, ^{31}P -NMR-, valamint ESI-MS spektroszkópiával és elemanalízissel.

A nitrogén atomján protonált pta vagy az N-alkilezett származékai nem képeztek foszfóniumsót a vizsgált anhidridekkel, illetve savakkal. Elméleti kémiai számításokat végeztünk a sűrűségfunkcionál-elmélet (DFT) módszerével (azon belül a B3LYP funkcionált és 6-31g*(d), 6-311+g**(d,p) báziskészleteket alkalmaztunk). Igazoltuk, hogy a kvaterner nitrogént tartalmazó vegyületek esetében a pta foszfor atomjának elektronsűrűsége csökken, ezért a P-C kötés kialakulása nem kedvező.

A foszfóniumsók tömény (kb. 15 mg/ml)-es oldatára acetont rétegezve sikerült egykristályokat nyernem. A vegyületeknek meghatároztuk a szerkezetét is (4.2.1.1.c ábra). A pta-ban P-C1, P-C2 és a P-C3 távolság 1,856(5) Å, azonban a foszfóniumsókban ezek a távolságok rövidebbek. A pta-ban C-P-C kötésszögek 96 °-osak, a foszfóniumsók esetében ezek nagysága átlagosan 102,1 °-osak.



pta-Bor



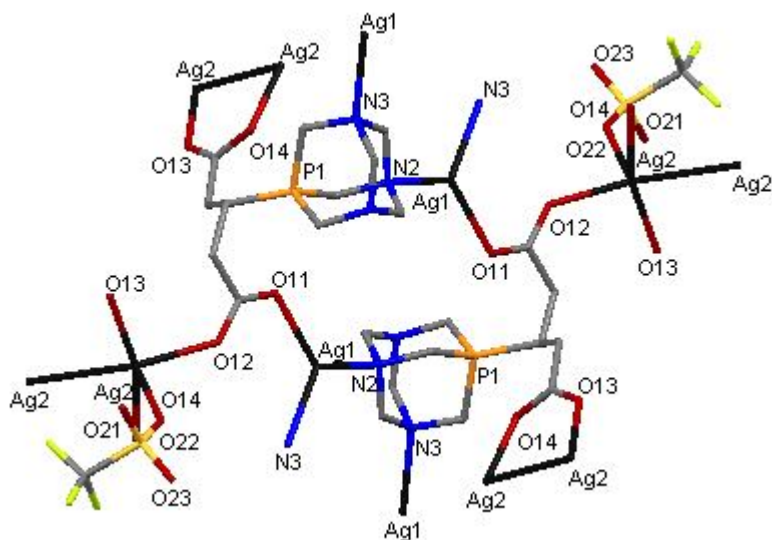
pta-Glut

4.2.1.1.c ábra: A maleinsav és glutakonsav pta-val képzett foszfóniumsói

A foszfóniumsók többi adata azonban jó egyezést mutat a pta megfelelő értékeivel, ami a pta adamantán szerkezetének merevségével magyarázható (a foszfóniumsók kötésszögeit és távolságait a melléklet *M1. táblázata* tartalmazza). A foszforon metilezett [87] pta csúcsán található C13 és a pta C1,C2,C3 átlagos távolsága 3,036 Å, míg az adamantán szerkezet szénatomjai között 2,815 Å a távolság. A P-C13 kötéstávolság 1,772(2) Å rövidebb, mint amelyet a pta-Bor és pta-Glut esetén meghatároztunk {1,812(8) Å, illetve 1,823(2) Å}. Míg a foszforon metilezett pta származék esetében a C13-P-C3 117,3 °, a C13-P-C1 115,9 ° és a C13-P-C2 115,0 °, addig a mi vegyületeinkben a két szög 120 ° közeli, azonban a harmadik szög lényegesen kisebb, 110 ° közeli, tehát P-C13 kötés a metilszármazékhoz képest elhajlik.

Az általunk előállított foszfóniumsókban a poláris és az apoláris részek rétegeket alkotnak (a melléklet *M3. és M4. ábrákon* láthatóak az ikerionos sók hosszútávú elrendeződései). A (pta-Bor)-ban a karboxil és a karboxilát csoportok között hidrogénhidak alakultak ki (2,479(2) Å). A szimmetrikus pta-Glut esetében hasonló hidrogénkötés rendszer alakult ki, azonban itt még egy vízmolekula is részt vett a hidrogénkötés-hálózatban.

Szintelen, fényre nem érzékeny kristályokat kaptam, amikor a glutakonsavból előállított foszfóniumsó tömény vizes oldatához tömény $\text{Ag}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ -oldatot adtam, és az elegyre acetont rétegeztem. A néhány nap múlva megjelent kristályok alkalmasak voltak röntgendiffrakciós mérésekre (4.2.1.1.d ábra).



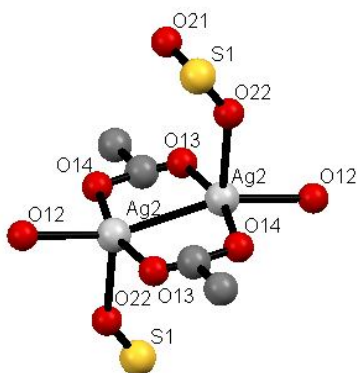
4.2.1.1.d ábra: A pta glutakonsavanhidriddel képzett foszfóniumsóinak összekapcsolódása ezüstionokkal

Az önszerveződésre képes foszfóniumsót tartalmazó vegyületről elmondható, hogy végtelen térbeli struktúrát alkot. A polimer hosszútávú elrendeződését az *M5. ábra* tartalmazza.

A polimer szerkezetben a P-C1 kötéstávolság 1,805(3) Å, ami kisebb, mint a pta-Glut esetén meghatározott 1,823(3) Å. Az N2-Ag1 távolság 2,405(3) Å, míg az N3-Ag1 2,338(19) Å. Ezek a kötéshosszak rövidebbek, mint az átlagos N-Ag1-N távolság (2,423 Å: Cambridge Structural Database (CSD): <http://www.ccdc.cam.ac.uk/products/csd/> (2013, július).

A vegyületben kétféle Ag(I) ion található. Az Ag1-hez a két nitrogén atomon kívül még a foszfóniumsó oxigén atomja is koordinálódik, és az ezüstion körüli geometria torzult tetraéder. Az Ag1 és az O11 távolsága

2,268(1) Å és a N2-Ag1-N3 kötőszöge 119,6(8) °, a N2-Ag1-O11-é 115,9(8) °, az N3-Ag1-O11-é pedig 122,6(8) °.



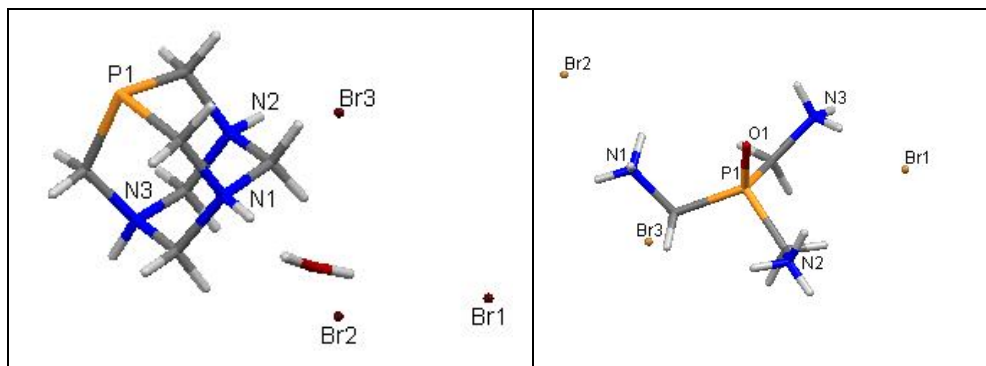
4.2.1.1.e ábra: A foszfóniumsó karboxilát-csoportjaihoz koordinálódó Ag2-ionok környezete

Az Ag2 ionhoz 3 oxigén atom és a triflát anion oxigénje koordinálódik. A 4.2.1.1.e ábrán bemutatott szerkezeti egységre 6 példa van az irodalomban. 152 olyan molekulaszervezet ismert, amelyben csak 2 vagy 3 oxigén atom kapcsolódik az Ag(I)-hoz hasonló konfigurációban [88].

A fém ezüstben az Ag-Ag távolság 2,889 Å, azonban a vegyületünkben az Ag(I)-Ag(I) távolság ennél kisebb, 2,857 Å [89]. Az új foszfóniumsóknak és a [Ag-(pta-Glut)]CF₃SO₃ legfontosabb kristálytani adatait az M2. táblázat tartalmazza.

4.2.1.2. A pta reakciója tömény HBr-oldattal

Az irodalomból ismert, hogy a pta ~16 %-os HBr-oldatban nyíltláncú {P(CH₂NH₃)₃}Br₃ vegyületté alakult [61]. Azonban a levegőn tartott, töményebb, 58 %-os oldatból egy nap múlva szintelen tömbös kristályok váltak ki. A meghatározott molekulaszervezet (4.2.1.2. ábra) meglepetéssel szolgált: a pta-nak egy olyan változata, (pta-H₃)Br₃ képződött, melyben mindhárom nitrogén atom protonált.



4.2.1.2. ábra: A $(pta-H_3)Br_3 \times H_2O$ és a $\{O=P(CH_2NH_3)_3\}Br_3$ szerkezete

Az elemanalízis adatai is egyértelműen mutatták, hogy három bromidion van a molekulában (számolt: C, 17,35; H, 4,12; N, 13,12 és a mért: C, 17,11; H, 4,32; N, 13,27). Azonban a kristály vizes oldatának az ESI-MS, 1H -, ^{13}C -, valamint a ^{31}P -NMR spektruma megegyezett a $pta-H^+$ spektrumaival, azaz a foszfin vízben oldva elvesztette két H^+ -t. A só réteges szerkezetű, hosszútávú elrendeződését az *M6. ábra* mutatja. A $(pta-H_3)Br_3$ legfontosabb kötésszögei és kötéstávolságai a pta megfelelő értékeivel együtt a mellékletben találhatóak (*M7. táblázat*).

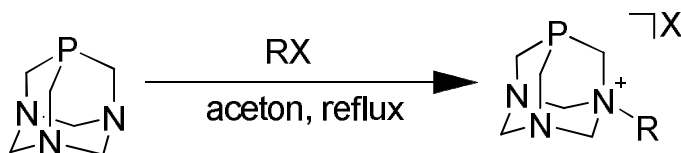
A pta esetében a N-C átlagos kötéstávolsága 1,47 Å, amely a protonálódás következtében 1,49 Å-ra nő. A $pta-H_3$ esetében pedig az átlagos $C-N^+$ távolság 1,50 Å. A N-H...Br és átlagos távolsága 2,55 Å, mely érték erős hidrogénkötésre utal.

A pta 58 %-os HBr-ban készített, és levegőn tartott oldatából 72 óra elteltével újabb, fehér kristályok váltak ki. Spektroszkópiai jellemzők alapján a vegyület az irodalomban már leírt, de molekulaszerkezettel nem jellemzett $\{O=P(CH_2NH_3)_3\}Br_3$. A nyíltláncú amin szerkezete nem ismert, csak a *2.2.1.g ábrán* (16. oldal) feltüntetett Schiff-bázis a $P(CH_2N=CH-Ar-R)_3$ (R = OMe) szerkezetét határozták meg [62]. A $\{O=P(CH_2NH_3)_3\}Br_3$ sőt ezzel a vegyülettel és a pta-oxiddal hasonlítottam össze. A foszfor atom környezete mindkettő vegyületben hasonló (P-C1-3 távolságok és CPC-szögek). A

$\{\text{O}=\text{P}(\text{CH}_2\text{NH}_3)_3\}\text{Br}_3$ esetében a $\text{P}=\text{O}$ távolság $1,493(11)$ Å, ami hibahatáron belül egyezést mutat a pta-oxidjában (ptaO) mért értékkel $1,476(1)$ Å. A $\{\text{O}=\text{P}(\text{CH}_2\text{NH}_3)_3\}\text{Br}_3$ -t $\text{NH}\dots\text{Br}$ ionok közti (átlagos távolság: $3,38$ Å) hidrogénkötések stabilizálják. A $\{\text{O}=\text{P}(\text{CH}_2\text{NH}_3)_3\}\text{Br}_3$ kötőszögeit és távolságait az *M8. táblázat* tartalmazza. A $(\text{pta-H}_3)\text{Br}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ és a $\{\text{O}=\text{P}(\text{CH}_2\text{NH}_3)_3\}\text{Br}_3$ kristálytani adatait az *M9. táblázat* tartalmazza.

4.2.1.3. Az N-alkilezett pta-származékok

Az N-benzil pta képzésére vonatkozó receptet követtem, amikor a 1,3,5-triaza-7-foszfadamantánt 2-hidroxi-etil-bromiddal, 1,4-dibrómbutánnal, bróm-ecetsav-etilészterrel, valamint hexil-bromiddal forraltam acetonban (4.2.1.3.a ábra).



4.2.1.3.a ábra: Az N-alkilszármazékok előállítása

A 4.2.1.3. táblázatban az új vegyületek (valamint oxidjaik) ^{31}P -NMR spektroszkópiai jellemzőit foglaltam össze.

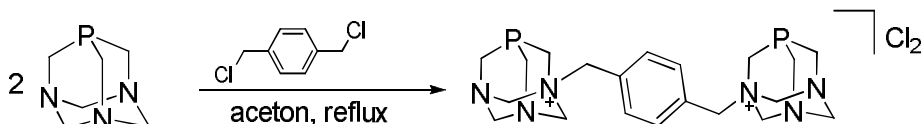
4.2.1.3. táblázat: A pta N-alkil származékainak ^{31}P NMR adatai D_2O -ban

Ligandum	^{31}P NMR ligandum(ppm)	^{31}P NMR ligandum-oxid (ppm)
{pta-(OH-etil)}Br	-83,1 (s)	-2,1 (s)
{pta-(etilacetáto)}Br	-82,8 (s)	-2,7 (s)
(4-bromobutil-pta)Br	-83,7 (s)	-2,2 (s)
(pta-Hexil)Br	-83,8 (s)	

Az 1,4-dibrómbutánnal történő alkilezést elvégeztem úgy is, hogy a reakcióelegy nagy feleslegben tartalmazott foszfint, de még ilyen

körülmények között sem képződött olyan vegyület, amelyben két pta-t $-(CH_2)_4-$ lánc kapcsolja össze.

A pta és a *bis*(klorometil)-xilol acetoneban készült szuszpenzióját forralva azonban olyan vegyületet nyertem, amelyben mindkét klorometil-csoport N-alkilez egy-egy pta-t (4.2.1.3.b ábra).



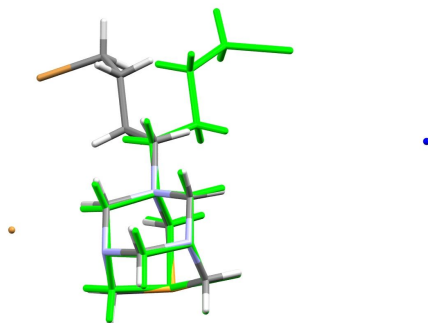
4.2.1.3.b ábra: A $\{(pta)-CH_2-C_6H_4-CH_2-(pta)\}Cl_2$ előállítás

A kation spektroszkópiái jellemzői megegyeznek az irodalomban már közölt, bromid ellenionnal elkülönített bisfoszfinéval [54].

Az előállított ligandumok nagyon jól oldódnak vízben és metanolban, oldhatatlanok azonban klórozott és alifás szénhidrogénekben.

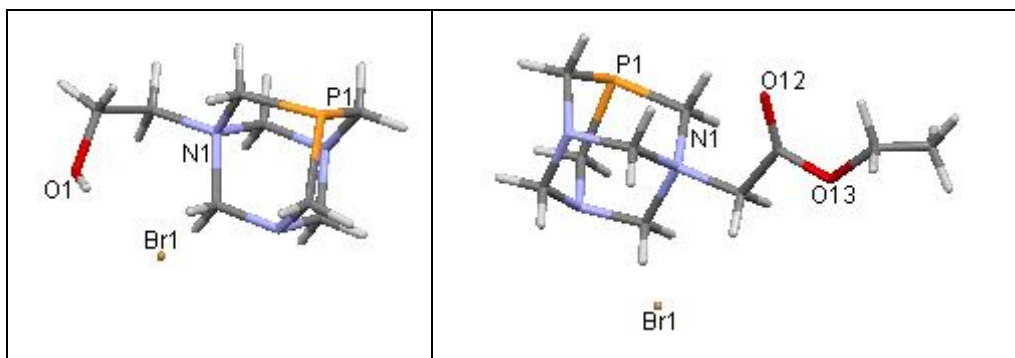
A (4-bromobutil-pta)Br sónak röntgendiffrakciós szerkezetvizsgálata arra utalt, hogy a vegyület spontán rezolválódott királis behatás nélkül. Megállapítottuk, hogy a pszeudokirális N-alkilezett pta molekula a bromid ellenionnal egy királis rácsot hoz létre. A kristály tércsoportja királis ($P2_12_12_1$ No. 19) és $Z''=1$, azaz csak egyetlen ionpár van az aszimmetrikus egységben. Ebből következően enantiomorf kristályok konglomerátumát kaptuk. Sikeresen izoláltam mindkét enantiomorf kristályt, és mivel ezek a foszfinok tartalmaztak nehéz atomot, így az abszolút konfigurációt röntgendiffrakciós méréssel kapott adatokkal igazoltuk (4.2.1.3.c ábra).

Ugyanezt a jelenséget tapasztaltam a 2-bróm-ecetsav-etilészterrel képzett N-alkil származék esetén is, azonban itt csak az egyik kristályt sikerült elkülönítenünk.



4.2.1.3.c ábra: A két enantiomorf (4-bromobutil-pt)Br szerkezete

A 2-hidroxi-etil-bromiddal képzett N-alkil származéknak ugyancsak meghatároztuk a szerkezetét (4.2.1.3.d ábra). Az általunk meghatározott kötésszögek és távolságok (M10. táblázat) nagy hasonlóságot mutatnak az irodalomban leírt, N-alkil pta vegyületek megfelelő adataival. Az új vegyületekre jellemző kristálytani adatokat az M11. táblázat foglalja össze.



4.2.1.3.d ábra: A {pta-(OH-etil)}Br és a {pta-(etilacetáto)}Br szerkezete

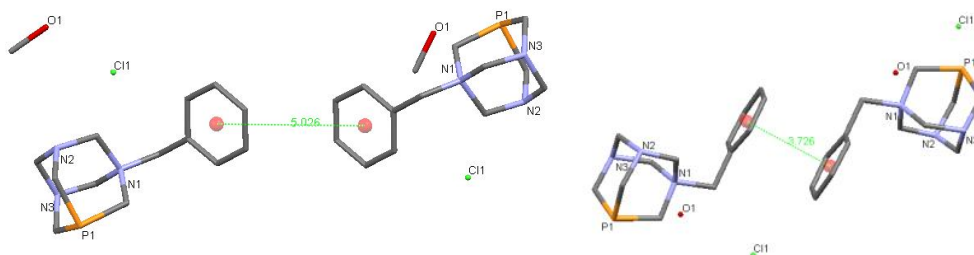
Ezek a származékok vízben nem stabilak: hosszabb idő múlva már szobahőmérsékleten is pta-Me kationná alakulnak, ahogyan azt hasonló N-alkil származékok esetén már leírták [48].

A régóta ismert N-benzil származék, (pta-Bn)Cl azonban nemcsak metanoltól, hanem vízből is bomlás nélkül kristályosítható. Meghatároztuk mind a (pta-Bn)Cl×CH₃OH, mind a (pta-Bn)Cl×H₂O szerkezetét.

2013-ban közölték a (pta-Bn)Br \times CH₃OH molekulaszerkezetét [51], mely nagy hasonlóságot mutat az általunk meghatározott (pta-Bn)Cl \times CH₃OH szerkezetével.

Összevettem az *M12. táblázatában* lévő adatokat a (pta-Bn)Br \times CH₃OH esetén meghatározottakkal, és nem találtam lényeges különbségeket.

A (pta-Bn)Br \times CH₃OH esetén leírták a fenilgyűrűk hosszabb távú kölcsönhatását is, és megállapították, hogy a benzolgyűrűk távolsága 4,934 Å. Ez az érték a (pta-Bn)Cl \times CH₃OH esetén is hasonló (5,026 Å), de a (pta-Bn)Cl \times H₂O esetén kisebb: 3,726 Å (*4.2.1.3.e ábra*).

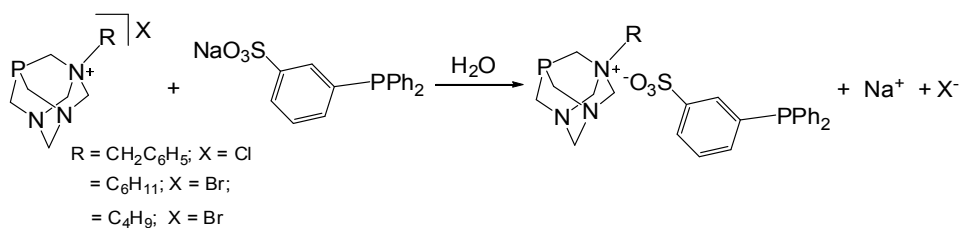


4.2.1.3.e ábra: A (pta-Bn)Cl \times CH₃OH és (pta-Bn)Cl \times H₂O szerkezete

A (pta-Bn)Cl \times H₂O, (pta-Bn)Cl \times CH₃OH szerkezetek legfontosabb kristálytani adatait a melléklet *M13. táblázatában* tüntettem fel.

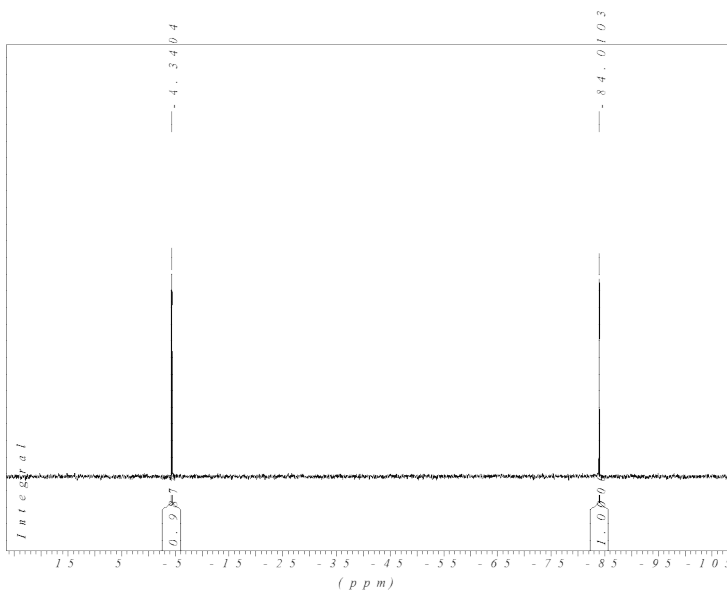
4.2.1.4. Vízoldható foszfinok által alkotott ionpárok

A (pta-Bn)Cl vizes oldatához ekvivalens mennyiségű (mtpms-Na) vizes oldatát adva fehér csapadék vált ki (*4.2.1.4.a ábra*).



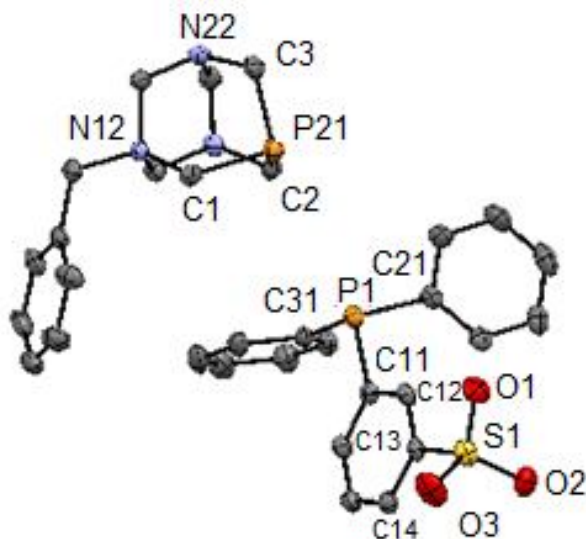
4.2.1.4.a ábra: A szerves ionpárok előállítása

A kloroformban oldott csapadék ^{31}P -NMR spektrumában két azonos intenzitású szinglet jelet figyeltem meg (4.2.1.4.b ábra). A $\delta = -4,3$ jel a *mtpms* anionra jellemző, míg a másik jel ($\delta = -84,0$) a *pta-Bn* kationhoz köthető.



4.2.1.4.b ábra: A (*pta-Bn*)(*mtpms*) só ^{31}P -NMR spektruma

A vegyület metanolos oldatának lassú bepárlásával röntgenkristallográfiai mérésre alkalmas kristályokat nyertem. Amint a 4.2.1.4.c ábrán látható a kristályban csak a két foszfin van jelen egymás ellenionjaiként. Az anyag tisztaságát elemanalízissel is ellenőriztem.



4.2.1.4.c ábra: A (pta-Bn)(mtppps) só szerkezete

Kísérletet tettem további (pta-R)(mtppps) sók képzésére is, ezért előállítottam az irodalomból ismert [pta-R]X sókat ($R = H$, $R = \{CH_2\}_n-CH_3$, $n = 0$, $X = I$ vagy CF_3SO_3 ; $n = 1-3$, $X = Br$). Ezen pta származékok vizes oldataihoz ekvivalens mennyiségű mtppps-Na vizes oldatát adtam, de csak a hosszabb oldalláncot tartalmazó pta-Butil és pta-Hexil esetén vált le csapadék. A szilárd anyagok elemanalízis adatai és a metanolos oldatainak ^{31}P NMR spektrumai igazolták, hogy csak a kationos és az anionos foszfin, azaz (pta-R)(mtppps) van jelen a csapadékban. A kísérletsort triszulfonált trifenilfoszfin (mtppts-Na₃) tömény vizes oldatával elvégezve egyetlen pta származék esetében sem kaptam csapadékot.

Az ionpárok vízben nem, de halogénezett szénhidrogénekben és metanolban jól oldódnak. A (pta-Butil)(mtppps) és a (pta-Hexil)(mtppps) metanolos oldatából röntgenszerkezeti vizsgálatra alkalmas kristályokat nyertem ki (M14. ábra).

Az olyan pta-R sók esetében, ahol az oldallánc telítetlen ($R = CH_2CH=CH_2$) vagy különböző heteroatomokat tartalmaz, ($R = CH_2COOC_2H_5$, CH_2CH_2OH , CH_2COO^-) nem tapasztaltam az ionpár kiválását

az oldatból. A (4-bromobutil-pta) esetében azonban levált a só, ez utóbbinak a szerkezetét is meghatároztuk (M14. ábra).

A *mtpms* molekulaszereketét már meghatározták különböző kationokkal [50a,b,c,d,e], de ezek az első olyan szerkezetek, amelyekben nemcsak az anion, hanem a kation maga is vízoldható foszfin. A *mtpms* szerkezete igen merev, a kötősszögei és a kötéstávolságai (M15. táblázat) a hibahatáron belül megegyeznek az irodalomban már leírt sóinak az adataival. Egy érdekesség azonban megfigyelhető: az X-ray adatgyűjtéskor kis intenzitású csúcsokat tapasztaltunk. A (pta-R)(*mtpms*) sók kristálytani adatait az M16. táblázat tartalmazza.

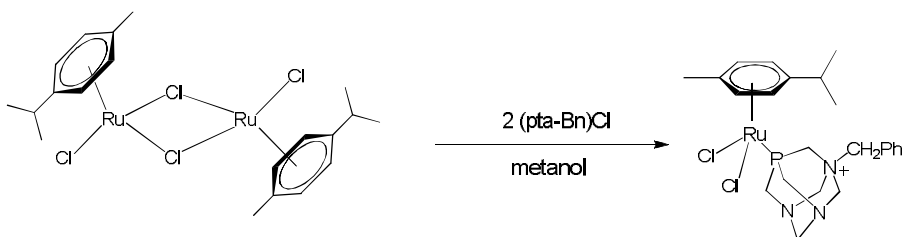
4.2.2. Vízoldható félszendvics Ru(II)-foszfin komplexek

4.2.2.1. Félszendvics Ru(II)-komplexek előállítása ionpárokkal

Az irodalomból két olyan Ru-komplex ismert, amely kationos és anionos vízoldható foszfin egyaránt tartalmaz. Mind a $[\text{CpRu}(\text{pta-Me})(\text{PPh}_3)(\text{mtpms})]^+$ -t, mind a $[\text{CpRu}(\text{pta-Me})(\text{mtpms-Na})_2]$ -t két lépésben állították elő úgy, hogy a $[\text{CpRuCl}(\text{PPh}_3)_2]$ -t lépcsőzetesen szubsztituálták vagy *mtpms*, vagy (pta-Me)⁺ ionokkal [90;91].

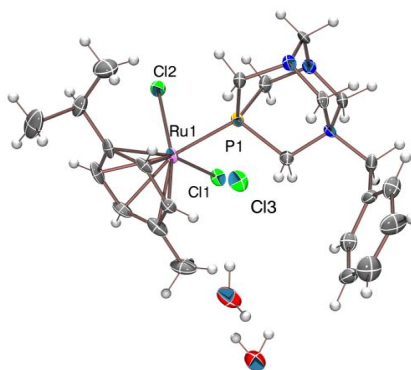
Ugyanezt a két vízoldható foszfin tartalmazó új félszendvics Ru-komplexet állítottam elő: $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}(\text{mtpms-Na})]$ vizes oldatához egy ekvivalens (pta-Me)(CF₃SO₃) ligandumot adtam. A 24 órás kevertetés hatására kialakult sárga oldat ³¹P-NMR spektrumában két azonos intenzitású dublett jelent meg ($\delta = 27,9$ ppm (*d*, $J_{\text{PP}} = 46$ Hz) és $-24,2$ ppm (*d*, $J_{\text{PP}} = 54$ Hz) a kémiai eltolódásoknál. Az ESI-MS spektrumban pedig a legintenzívebb csúcs a $m/z = 784,124$ a $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}(\text{pta-Me})(\text{mtpms})]^+$ kationhoz köthető.

Az analóg, de $(\text{pta-Me})^+$ helyett $(\text{pta-Bn})^+$ -t tartalmazó komplex szintézisét egy-, illetve kétlépéses reakcióban is megvalósítottam. Utóbbi esetben először a $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2(\text{pta-Bn})]\text{Cl}$ -ot állítottam elő a $[\{(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2\}_2]$ és a $(\text{pta-Bn})\text{Cl}$ reakciójában (4.2.2.1.a ábra).



4.2.2.1.a ábra: A $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2(\text{pta-Bn})]\text{Cl}$ előállítás

A $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2(\text{pta-Bn})]\text{Cl}$ vegyület ismert [79], molekulaszerkezetét azonban még nem határozták meg. A komplex diklórmetános oldatára hexánt rétegezve egykristályként különítettem el a vegyületet, és röntgendiffrakciós módszerrel meghatároztuk a szerkezetét (4.2.2.1.b ábra).



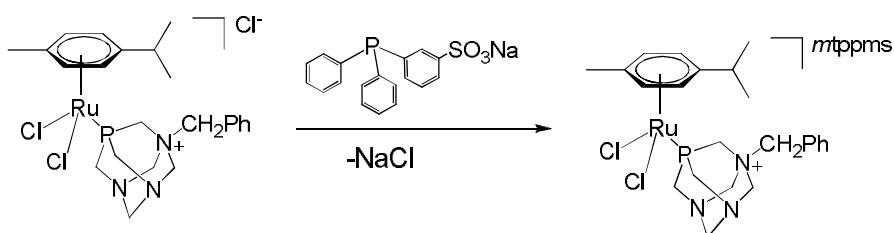
4.2.2.1.b ábra: A $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2(\text{pta-Bn})]\text{Cl} \times 2 \text{H}_2\text{O}$ szerkezete

A legfontosabb kötősszögeket és kötéstávolságokat az *M17. táblázat* tartalmazza. Ezeket az adatokat összehasonlítottam az irodalomban már leírt $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2(\text{pta})] \times \text{CH}_2\text{Cl}_2$ komplexével [77].

Az irodalmi szerkezet aszimmetrikus egységében két független molekula van, míg az általunk meghatározottban csak egy található. A

4.2.2.1.a ábrán látott szerkezet stabilitásához két szolvát víz molekula is hozzájárul, melyek hidrogénhíd kötések képeznek a klorid ellenionnal. A központi fémion körüli koordinációt vizsgálva megállapítottuk, hogy a két komplexben az átlagos Ru-C, a Ru-Cl, valamint a Ru-P kötéshosszak a hibahatáron belül megegyeznek. A P-Ru-Cl1 kötésszög $83,20(10)^\circ$ a $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2(\text{pta-Bn})]\text{Cl}$ komplexben és $87,09^\circ$, illetve $85,3(1)^\circ$ a $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2(\text{pta})]$ -ra vonatkozóan, amely eltérést a (pta-Bn) nagyobb térigényével magyaráztuk. A komplexben kötött és a szabad (pta-Bn) főbb kötésszögeiben és kötéstávolságaiban nincs lényeges különbség. A komplex kristálytani adatait az *M13. táblázat* tartalmazza.

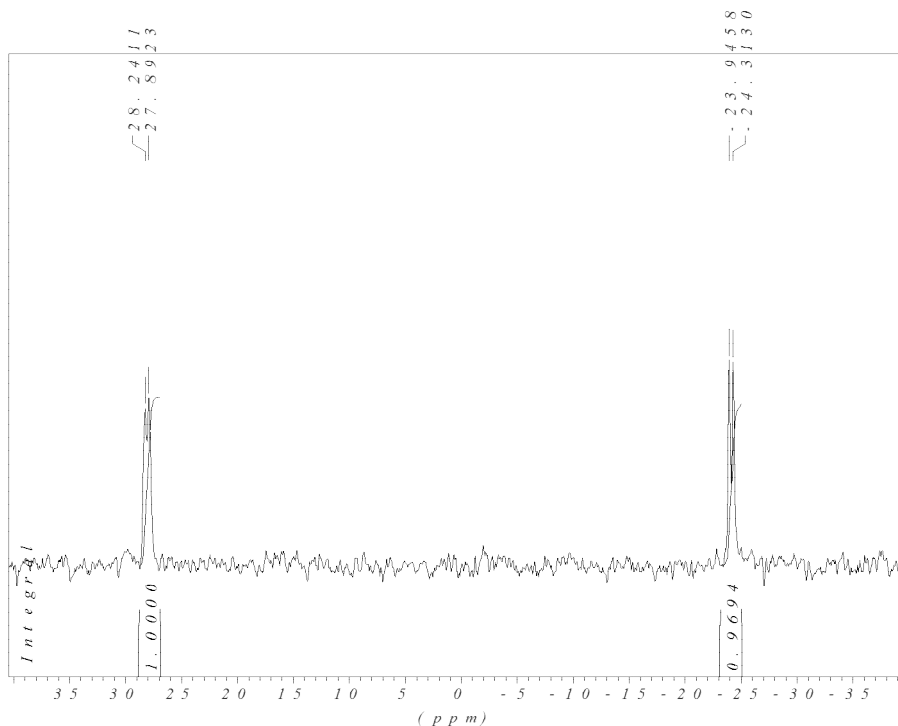
A $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2(\text{pta-Bn})]\text{Cl}$ és *mtppps*-Na vizes oldatainak összeöntésekor azonnal olajos csapadék vált ki. A termék dmsó-ban készült oldatának ^{31}P -NMR spektruma a $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2(\text{pta-Bn})]^+$ ($\delta = -19,3$ ppm) és a *mtppps* anion ($\delta = -4,45$ ppm) szinglet jeleit mutatja. Ezen adatok alapján a 4.2.2.1.b ábrán feltüntetett $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2(\text{pta-Bn})](\text{mtppps})$ képződésére következtettünk.



4.2.2.1.b ábra: A $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2(\text{pta-Bn})](\text{mtppps})$ képződése

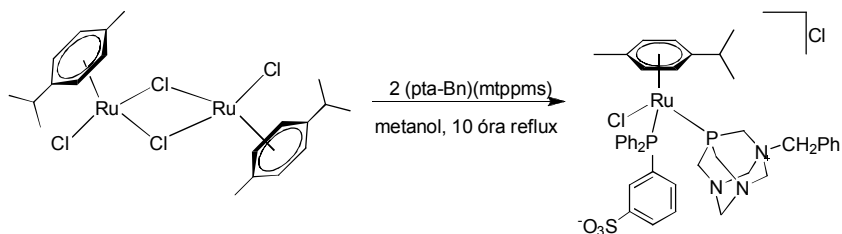
A $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2(\text{pta-Bn})]\text{Cl}$ és ekvivalens mennyiségű *mtppps*-Na metanolos oldatának forralásakor csapadék nem jelentkezett, és a különböző időpontokban vett minták ^{31}P NMR spektrumaiban a *mtppps* és a $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2(\text{pta-Bn})]^+$ ionokra jellemző szinglet jeleket fokozatosan felváltotta két azonos intenzitású dublett: $\delta = 27,56$ ppm (d , $J_{\text{PP}} = 51$ Hz) és

$\delta = -24,68$ ppm (d , $J_{PP} = 56$ Hz). A 10 órás forralást követően már kizárólag a $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}(\text{pta-Bn})(\text{mtppps})]^+$ komplexre jellemző jelek voltak észlelhetőek. Az előállított vegyület vízben felvett ^{31}P -NMR spektrumát a 4.2.2.1.c ábrán láthatjuk.



4.2.2.1.c ábra: A $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}(\text{pta-Bn})(\text{mtppps})\text{Cl}]^{31}\text{P}$ -NMR spektruma

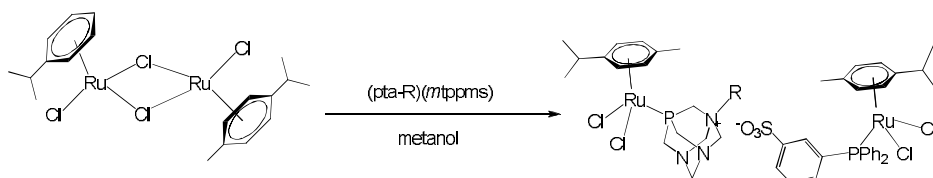
Az oldatból kinyert citromsárga vegyületet ^{31}P -, ^1H - és ^{13}C -NMR módszerrel is jellemeztem. Az ESI-MS spektrumban a legintenzívebb jel a $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}(\text{pta-Bn})(\text{mtppps})]^+$ -hoz tartozik $m/z = 860,154$. Az elemanalízis is igazolta, hogy a $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}(\text{pta-Bn})(\text{mtppps})]\text{Cl}$ -ot különítettem el. Ugyanehhez a komplexhez egylépéses reakcióban is eljutottam. A $(\text{pta-Bn})(\text{mtppps})$ metanolos oldatához adtam a $[\{(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2\}_2]$ metanolban készült oldatát a 4.2.2.1.d ábrán bemutatott arányban.



4.2.2.1.d ábra: A $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}(\text{pta-Bn})(\text{mtppps})]\text{Cl}$ egy lépéses előállítása

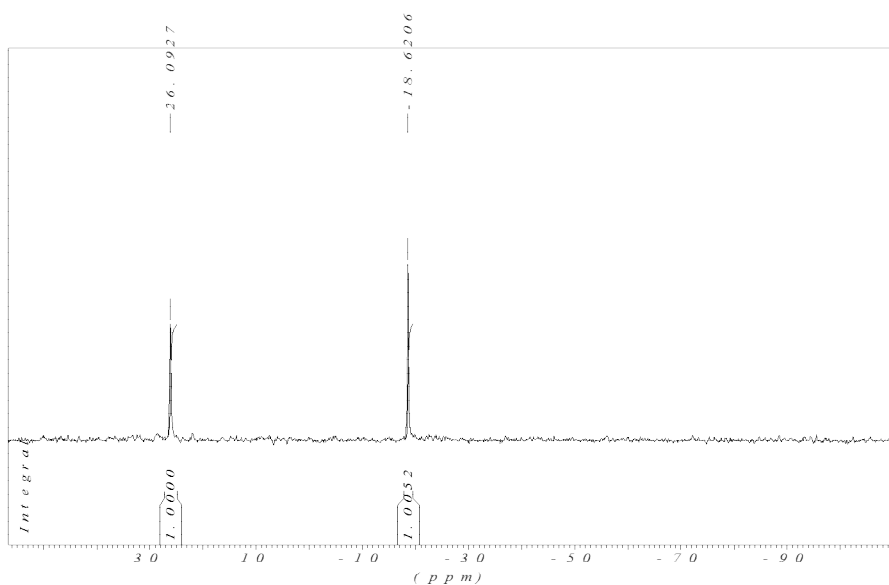
A két órás forralás után a ^{31}P -NMR spektrumban a szabad foszfinok jelei mellett feltűntek az irodalomban már leírt $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2(\text{pta-Bn})]^+$ és $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2(\text{mtppps})]^-$ ionokra jellemző szingletek ($\delta = -18,62$ ppm, valamint $\delta = 26,10$ ppm), de lényegesen nagyobb intenzitással jelentkezett a $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}(\text{pta-Bn})(\text{mtppps})]^+$ -ra jellemző két dublett. Négy órás forralást követően a szabad foszfinok jelei már egyáltalán nem látszóttak, de csak tíz órán keresztül forralás után kaptam olyan spektrumot, amely már csak a két dublettet tartalmazta. Az elegy színe forralás hatására narancssárgából fokozatosan citromsárgává változott. A kinyert citromsárga anyagot hasonló módon jellemeztem, mint ahogy a lépcsőzetesen képzett $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}(\text{pta-Bn})(\text{mtppps})]\text{Cl}$ -ot. A két termék spektroszkópai adatai megegyeztek.

Eltérő termékhez jutottam, ha a $(\text{pta-Bn})(\text{mtppps})$ metanolos oldatához ekvimoláris mennyiségű $[\{(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2\}_2]$ -t adtam ($[\text{Ru}^{2+}]:[\text{pta-Bn}^+]:[\text{mtppps}^-] = 2:1:1$) (4.2.2.1.e ábra).



4.2.2.1.e. ábra: A $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2(\text{pta-R})][(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2(\text{mtppps})]$ előállítása

Az oldat ^{31}P NMR spektrumában az N-benzil pta, valamint a *mtppps*-re vonatkozó szinglet jelek mellett az irodalomból ismert $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2(\text{mtppps})]^-$ ionra ($\delta = 26,10$ ppm), valamint a $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2(\text{pta-Bn})]^+$ ionra ($\delta = -18,62$ ppm) jellemző szingletek tűntek fel (4.2.2.1.f ábra). A jelek intenzitása azonos volt, és $t \geq 2$ h múltán a szabad foszfinok jelei már nem voltak jelen, csak e két komplexre vonatkozó szingletek jelentek meg a spektrumban. Több órai forralás hatására sem mutattam ki újabb részecskét.



4.2.2.1.f ábra: A $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2(\text{pta-Bn})][(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2(\text{mtppps})]$ ^{31}P -NMR spektruma

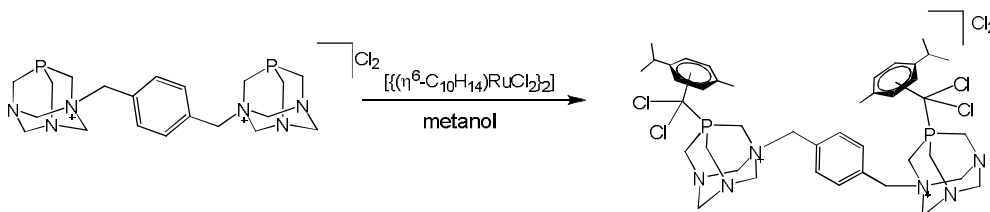
Az elkülönített narancsvörös színű szilárd anyag az elemanalízis alapján: $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2(\text{pta-Bn})][(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2(\text{mtppps})]$. A nagy térkitöltésű kation és anion magyarázatot ad arra, hogy a só vízben igen gyengén, de alkoholokban, benzolban és klórozott oldószerekben jól oldódik.

Hasonlót tapasztaltam akkor is, ha ekvimoláris mennyiségű $\{(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2\}_2$ -t adtam a (pta-Butil)(*mtppps*) vagy (pta-Hexil)(*mtppps*) sók metanolos oldataihoz. Az oldatok ^{31}P NMR

spektrumában $t \geq 2$ h múltán kizárólag a $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2(\text{mtppps})]^-$ ionra ($\delta = 26,10$ ppm) jellemző szinglet, és egy vele azonos intenzitású $\delta = -20,38$ ppm kémiai eltolódásnál jelentkező szinglet volt látható. Az utóbbi a $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2(\text{pta-R})]^+$ ionokra vonatkozott (R = Butil és Hexil).

4.2.2.2. Félszendvics Ru(II)-komplexek előállítása a $\{(\text{pta})\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-}(\text{pta})\}\text{Cl}_2$ vegyülettel

A $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2]$ -egységeket vízoldható biszfoszfinnal is egymáshoz tudtam kapcsolni (4.2.2.2. ábra).



4.2.2.2. ábra: A $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2(\mu\text{-}\{(\text{pta})\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-}(\text{pta})\})](\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2]\text{Cl}_2$ vegyület előállítása

A $\{(\text{pta})\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-}(\text{pta})\}\text{Cl}_2$ só ekvimoláris mennyiségű $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2]_2$ jelenlétében metanolban forraltam, ekkor narancssárga színű csapadék vált ki. Az elkülönített csapadék vizes oldatának ^{31}P NMR spektrumában egyetlen szinglet jelet észleltem ($\delta = -17,9$ ppm), ami a két foszfor atom azonos környezetére utal.

A vizes oldat ESI-MS spektrumában a legintenzívebb csúcsok $m/z = 515,515$ a $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2(\mu\text{-}\{(\text{pta})\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-}(\text{pta})\})](\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2]^{2+}$ ionhoz rendelhetők.

Az elemanalízis adatok is egyértelműen alátámasztották a kétmagvú komplex képződését. Egymagvú komplex akkor sem volt észlelhető, ha a biszfoszfinat az ekvimolárisnál nagyobb mennyiségben használtam.

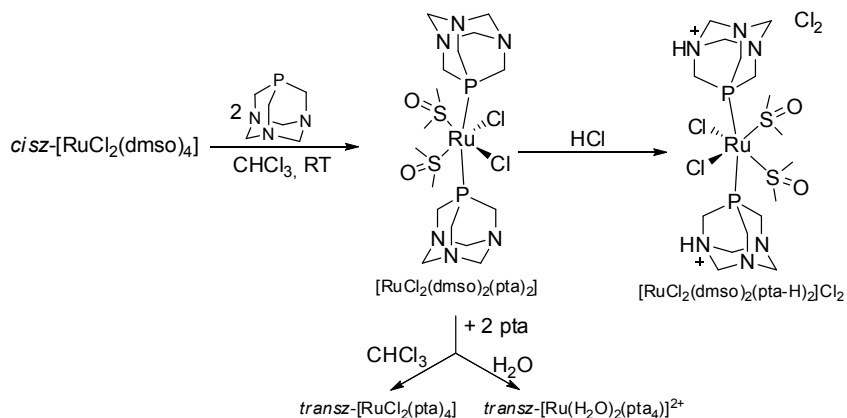
4.2.3. A $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ felhasználásával előállított új Ru(II)-pta komplexek

4.2.3.1. *A cisz- $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ reakciói vízdoldható foszfinokkal*

Az irodalmi receptet követve a $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ toluolos oldatát három ekvivalens *mtpms*-Na ligandummal forraltam három órán át, hogy a közleményben **[25a,b,c]** leírt $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})(\text{mtpms-Na})_3]$ -t előállítsam. Sajnos többféle vegyület keverékét kaptam. A hasonló módon kivitelezett, de (*mtppts*-Na₃)-t tartalmazó oldatból sem sikerült egységes anyagot nyernem. A reakcióelegyekben – az inert atmoszféra ellenére – főként foszfinoxidok és szabad foszfinok voltak. A reakcióidőt 6 órára növelve szabad foszfinok mennyisége ugyan csökkent, de párhuzamosan növekedett az oxidoké, és a cikkben **[25a]** jelzett Ru-komplexre jellemző NMR-jel mellett további, nem azonosított jelek is észlelhetők voltak.

Vizes oldatban sem jártam sikerrel: a $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ vizes oldatához egy, illetve három ekvivalens (*mtpms*-Na)-t adtam. Még 5 órás, $T = 70\text{ °C}$ -on végzett reakció után is jelentős volt a szabad foszfin jelenléte, és ugyanakkor a szobahőmérsékletű reakcióhoz képest megnőtt a foszfinoxid mennyisége. Hasonló tapasztalatokra tettem szert a *mtppts*-Na₃ használatával is: egyik esetben sem sikerült egységes anyagot nyernem. Mind a *mtpms*, mind a *mtppts* jól oldódik metanolban is, azonban ebben az oldószerben sem vezetett a szubsztitúciós reakció egységes termékhez.

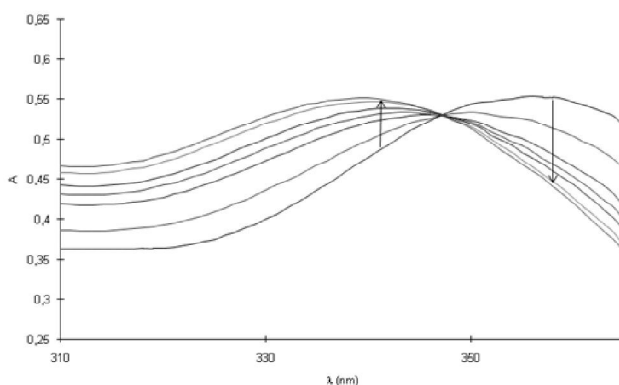
A szulfonált foszfinokkal ellentétben pta és a $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ reakciójában egységes anyagot sikerült előállítanom (4.2.3.1.a ábra). A $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ -t kloroformban oldottam, és két ekvivalens pta-t adtam hozzá.



4.2.3.1.a ábra: A $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ és pta reakciójában előállított új Ru(II)-komplexek

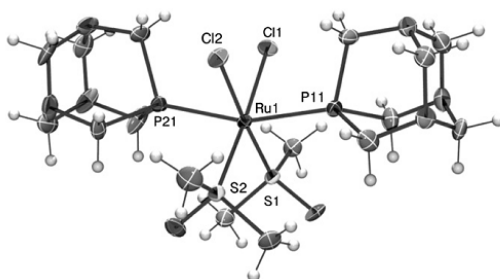
Ekkor a pta $\delta = -100,1$ ppm kémiai eltolódású jelét felváltotta egy $\delta = -60,7$ ppm szinglet jel. A $^1\text{H-NMR}$ spektrumban mind a szabad, mind a koordinált dmsO jelei megfigyelhetőek voltak. A szabad dmsO jelenlétéből valamint abból, hogy kloroformban a kloridionok szubsztitúciója nem kedvező folyamat, a foszfin és a dmsO helycseréjére következtettem.

Ahogy a 4.2.3.1.b ábra mutatja, a $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ kloroformos oldata két pta hatására kb. 120 perc alatt alakult át a célkomplexszé ($\lambda = 338$ nm, $\epsilon = 449 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). További átalakulást (pl. akválódást) nem észleltem.



4.2.3.1.b ábra: A $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ és két pta reakciója kloroformban ($c(\text{Ru}) = 0,001 \text{ M}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 0, 15, 30, 45, 60, 90$ és 120 perc.)

A $[\text{RuCl}_2(\text{dmsso})_2(\text{pta})_2]$ -t szilárd formában is kinyertem, majd ennek kloroformos oldatára hexánt rétegeztem. Citromsárga, röntgendiffrakciós mérésre alkalmas egykristályok alakultak ki $T = -18\text{ °C}$ -on, a meghatározott szerkezetet a 4.2.3.1.c ábra mutatja.



4.2.3.1.c ábra: A *cis-cis-trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dmsso})_2(\text{pta})_2]$ szerkezetete

A vegyület elemi cellájában egy komplex és egy rendezetlen pozíciójú kloroform foglal helyet. A $[\text{RuCl}_2(\text{dmsso})_2(\text{L})_2]$ ($\text{L} = \text{pta}$, $(\text{pta-H})\text{Cl}$ és a $(\text{pta-Me})(\text{CF}_3\text{SO}_3)$) komplexek válogatott kötésszögeit és távolságait az *M18. táblázat*, míg a kristálytani adatait az *M19. táblázat* foglalja össze. A P11-Ru-P21 kötésszöge: $161,53(6)\text{ °}$, ami eltér a lineáris (*transz*- $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{pta})_2]^{2+}$, *transz*- $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{pta-Me})_2]^{4+}$, *transz*- $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{pta-H})_2]^{+4}$ [71] és a *transz*- $[\text{RuI}_4(\text{pta-Me})_2]$ [75], *transz*- $[\text{RuCl}_4(\text{pta-H})_2]$ [92] komplexekétől, ugyanakkor nem egyedi a jelenség: a *cisz*- $[\text{RuCl}_2(\text{pta})_4]$ -ben 165 ° -t, a *cisz*- $[\text{RuCl}_2(\text{pta-H})_4]$ -ben 163 ° -t [69a,b], míg a *transz*- $[\text{RuCl}_2(\text{pta})_4]$ -ben 165 ° -t mértek [72].

A $\text{RuCl}_2\text{P}_2\text{S}_2$ összetételű kristályok közül korábban csak olyanokat írtak le, amelyekben a P_2 vagy az S_2 egység kétfogú ligandumot jelentett. Az általunk meghatározott szerkezetek azért különlegesek, mert a fémionhoz kizárólag egyfogú ligandumok csatlakoznak.

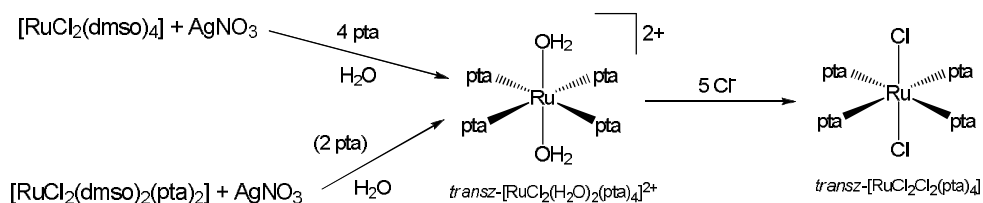
A $[\text{RuCl}_2(\text{dmsso})_2(\text{pta})_2]$ kloroformos oldatához további foszfint adva szobahőmérsékleten csak nagyon lassú reakció figyelhető meg, de reflux

hőmérsékleten 90 perc múlva már kimutatható az ismert *transz*-[RuCl₂(pta)₄]. Hosszabb reakcióidő alatt az utóbbi vegyület szilárd formában kiválik.

A [RuCl₂(dmsó)₄] és a pta reakcióját vízben is vizsgáltam. Amikor a *cisz*-[RuCl₂(dmsó)₄]-t vízben oldották, akkor a dmsó ligandumok egyike könnyen lecserélődött az oldószerre [93]. Azt feltételeztem, hogy ekvivalensnyi foszfint adva a rendszerhez, az kiszorítja a koordinált vizet a *cisz, fac*-[RuCl₂(dmsó)₃(H₂O)] komplexből. A szobahőmérsékleten végzett kísérletekben azonban kizárólag a [RuCl₂(dmsó)₂(pta)₂]-ra jellemző $\delta = -57,9$ ppm kémiai eltolódású szinglet jelet észleltem a ³¹P-NMR-spektrumokban, és ugyanezt tapasztaltam két ekvivalens pta esetében is.

A ligandum koncentrációját P:Ru = 3:1 arányra növeltem. A reakció első félórájában kizárólag a [RuCl₂(dmsó)₂(pta)₂] képződött, de fokozatosan megjelent egy szinglet $\delta = -52,9$ ppm-nél, ami további foszfin koordinálódására utalt. Az új komplex képződése nagyobb ligandumfelesleg mellett és magasabb hőmérsékleten ($T = 60$ °C-on) is lassan játszódott le.

Az új jel kis mértékben, de eltért a *transz*-[RuCl₂(pta)₄] vízben mért kémiai eltolódásától ($\delta = -51,6$ ppm). Feltételeztem, hogy a foszfin szubsztitúció mellett a vegyület akválódása is lejátszódott. A [Ru(H₂O)₂(pta)₄]²⁺ képződésének igazolására a [RuCl₂(dmsó)₂(pta)₂]-t AgNO₃-tal halogénmentesítettem, majd a reakcióelegyhez két ekvivalensnyi pta-t adtam. Két óra múlva az oldatban a szabad foszfin jele nem, csak a $\delta = -52,9$ szinglet volt jelen. Az akvakomplexhez eljutottam oly módon is, hogy a *cisz*-[RuCl₂(dmsó)₄]-t halogénmentesítettem AgNO₃-tal, majd az oldathoz négy ekvivalensnyi pta-t adtam (4.2.3.1.d ábra).



4.2.3.1.d ábra: A $trans-[Ru(H_2O)_2(pta)_4]^{2+}$ kialakulása

A komplexhez képest ötszörös feleslegben NaCl-t adtam a reakcióhoz, és ennek hatására megjelent a $trans-[RuCl_2(pta)_4]$ jele. A ^{31}P -NMR-spektrumok alapján a kísérleteinkben nem képződtek egy, illetve három pta-t tartalmazó komplexek, míg a $[Ru(H_2O)_6]^{2+}$ vegyület esetében három foszfint koordináló vegyületet is leírtak [71].

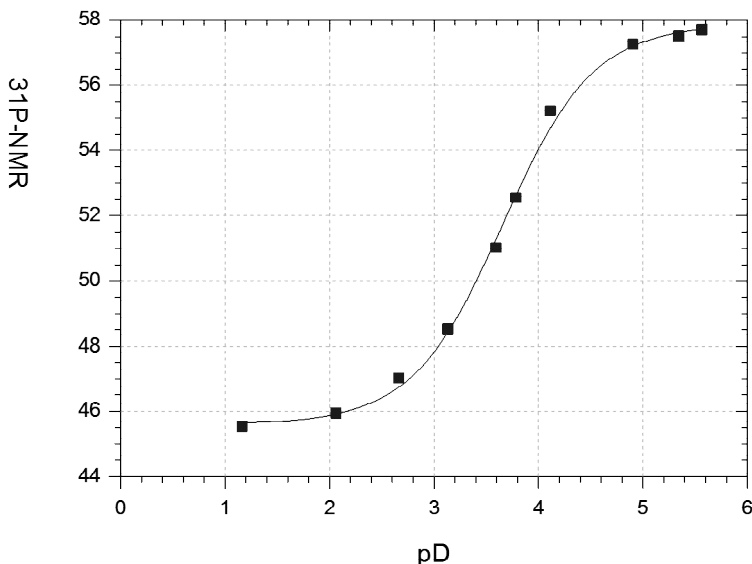
Valószínűleg szterikus okokkal magyarázható, hogy míg a kis kúpszögű pta-ból kettő is képes koordinálódni a $[RuCl_2(dmsO)_2(pta)_2]$ -hoz, addig a lényegesen nagyobb méretű *mtpms*-ből egy sem (még reflux hőmérsékleten, négy óra alatt sem tudja kiszorítani a dmsO-t). Szerves oldószerben ($CDCl_3$, MeOD) sem tapasztaltam reakciót a $[RuCl_2(dmsO)_2(pta)_2]$ és a trifenilfoszfín között.

A pozitív ion üzemmódban felvett ESI-MS tömegspektrum legintenzívebb csúcsa (a molekulacsúcs) az egyik foszfín protonált állapotára utal: $m/z = 643,03 [RuCl_2(dmsO)_2(pta)(pta-H)]^+$, de jelentős a dmsO, illetve a Cl^- veszttel képződő $[RuCl_2(dmsO)(pta)(pta-H)]^+$ ($m/z = 665,070$) és $[RuCl(dmsO)_2(pta)_2]^+$ ($m/z = 607,050$) részecskék részesezése is a tömegspektrumban.

4.2.3.2. A $[RuCl_2(dmsO)_2(pta)_2]$ protonálódása

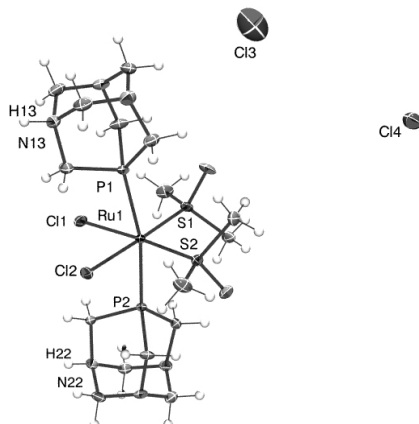
A pta enyhén savas közegben protonálódik ($pK = 5,63 - 6,0$) [71; 42a,b], és e képessége kötött formában is fennáll [69a]. Ezzel magyarázható,

hogy az oldat pH-jától függően a $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{pta})_2]$ ^{31}P NMR jele változott (4.1.3.2.a ábra).



4.2.3.2.a ábra: A $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{pta})_2]$ komplex protonálódása

A görbét a *Henderson-Hasselbach* egyenlet alapján értékeltem ki [85]. A $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{pta})_2]$ komplexben kötött foszfin protonálódása a szabad pta-val összehasonlítva savasabb oldatokban ($pK = 3,4$) játszódott le. A protonált komplexet 0,1 M-os HCl-ban oldottam fel, és izopropanolt rétegeztem rá. Egy hét után citromsárga kristályok váltak ki az oldatból, melynek színe elhalványodott. A $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{pta-H})_2]\text{Cl}_2$ -nek meghatároztuk a szerkezetét is (4.2.3.2.b ábra).

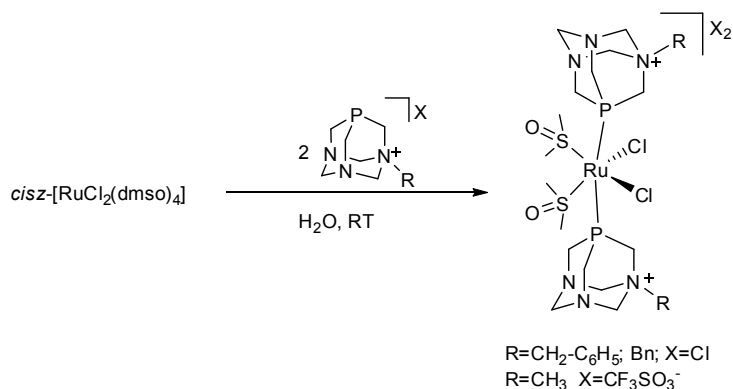


4.2.3.2.b ábra: A $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{pta-H})_2]\text{Cl}_2$ szerkezete

A P11-Ru-P21 kötősszög ebben az esetben $167,80(6)^\circ$ -nak adódott. Az ionos kötés mellett a másodlagos hidrogén kötések kiterjedt hálózata stabilizálja a szerkezetet. A protonált pta ligandumok a protondonorok, a vízmolekulák és a kloridionok pedig az akceptorok. Az aszimmetrikus egységben két teljes és két feles betöltöttségű vízmolekula található. A kristály réteges szerkezetű, és a komplexek között szolvátcsatornák futnak.

4.2.3.3. A $\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ reakciója *N*-alkil pta-származékokkal

A vízben oldott $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ -t két ekvivalens $(\text{pta-Bn})\text{Cl}$ -dal reagáltatva a $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{pta-Bn})_2]\text{Cl}_2$ -t nyertem (4.2.3.3.a ábra).



4.2.3.3.a ábra: A kationos komplexek előállítása

A ^{31}P -NMR spektrumban szabad foszfint nem, csak egy $\delta = -36,4$ ppm kémiai eltolódású szinglet jelet tapasztaltam. Ez bizonyította, hogy nem képződött kettőnél kevesebb vagy több foszfint tartalmazó komplex. Az utóbbi nagyobb ligandum: Ru aránynál lenne valószínűbb, de foszfin: $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4] = 4$ aránynál még magasabb hőmérsékleten sem tapasztaltam újabb részecskét. Ennek elektrosztatikus oka lehet, hiszen a kétszeresen pozitív komplexhez további, pozitív töltésű foszfin koordinációja kevésbé kedvezményezett.

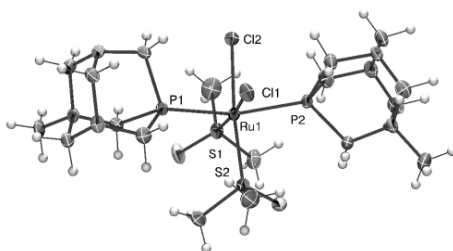
A levegőn stabilis $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{pta-Bn})_2]\text{Cl}_2$ elsősorban vízben oldódik, és a töltésének köszönhetően az oldékonysága meghaladja (kb. másfélszerese) a semleges $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{pta})_2]$ komplexét. Az ESI-MS spektrum legintenzívebb jele ($m/z = 576,100$) a $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{pta-Bn})]^+$ részecskéhez rendelhető, de jelentkezik az egy dmsO-t tartalmazó $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})(\text{pta-Bn})]^+$ ($m/z = 500,003$) ion is. Azok a fragmentumok is megtalálhatóak a tömegspektrumban, amelyek az anionnal asszociált Ru-vegyületekhez tartoznak: $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{pta-Bn})_2]\text{Cl}^+$ ($m/z = 860,100$), $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})(\text{pta-Bn})_2]\text{Cl}^+$ ($m/z = 782,100$).

A legrégebben ismert alkilezett pta-t, a (pta-Me)I-t **[430a]** oldékonysági okok miatt csak híg vizes oldatban tudtam reagáltatni a $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ komplexszel. A foszfin: $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4] = 2:1$ aránynál felvett ^{31}P -NMR spektrumban a $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{pta-Me})_2]^{2+}$ komplexre jellemző $\delta = -38,9$ ppm mellett megközelítőleg azonos intenzitású jelek tűntek fel $\delta = 8,7$ és $14,2$ ppm értékeknél is. Feltételezhető, hogy nemcsak a foszfin, hanem a jodidion is belépett a Ru-ion koordinációs szférájába, ezért a nem koordinálódó aniont tartalmazó (pta-Me) CF_3SO_3 sóval végeztem a további kísérleteket. A ligandumot és a kiindulási Ru-komplexet 2:1 arányban tartalmazó vizes (vagy metanolos) oldatot négy óráig kevertettem szobahőmérsékleten. Az NMR mérések alapján kizárólag $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{pta-}$

-Me)₂]²⁺ képződött, melyet triflát só formájában 67 %-os kitermeléssel nyertem az oldatból.

A levegőn stabilis [RuCl₂(dms₂)₂(pta-Me)₂](CF₃SO₃)₂ kb. kétszer olyan jól oldódik vízben, mint a semleges [RuCl₂(dms₂)₂(pta)₂], de nagyobb az oldékonysága az N-benzilezett foszfint tartalmazó [RuCl₂(dms₂)₂(pta-Bn)₂]Cl₂ komplexnél.

A kationos komplex metanolos oldatának lassú bepárlásával nyertem a röntgenkristallográfiás mérésre alkalmas kristályokat. A vegyület szerkezete *cisz-cisz-transz*-[RuCl₂(dms₂)₂(L)₂]²⁺ volt, akárcsak semleges komplexé (4.2.3.3.b ábra).



4.2.3.3.b ábra: A *cisz-cisz-transz*-[RuCl₂(dms₂)₂(pta-Me)₂]²⁺ komplex szerkezete

A P11-Ru-P21 szög ebben az esetben 162,4(1) °, illetve 161,01(1) °, mely értékek jelentősen eltérnek a 180 °-tól. Az aszimmetrikus egységben két, kétszeresen pozitív töltésű komplex és négy triflátion foglal helyet. A rácsban található még két feles betöltöttségű vízmolekula is, melyek szolvátcsatornát alkotnak a kristályban. A szerkezetet a C-H...F és C-H...Cl hidrogénkötések stabilizálják. A komplexben kötött pta-Me szerkezete megegyezik az irodalmi példákkal.

A komplex ESI-MS spektruma hasonló a [RuCl₂(dms₂)₂(pta-Bn)₂]²⁺-éhoz: a legintenzívebb csúcs a [RuCl₂(dms₂)₂(pta-Me)]⁺ részecskéhez (*m/z* = 499,947) rendelhető, de jelentkezik a [RuCl₂(dms₂)(pta-Me)]⁺ (*m/z* = 421,947) ion is. Azok a fragmentumok is megtalálhatóak, amelyek a

trifláttal asszociált Ru-vegyületekhez tartoznak: $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{pta-Me})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)^+$ ($m/z = 821,013$), $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})(\text{pta-Me})_2]^+(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ ($m/z = 743,005$), $[\text{RuCl}_2(\text{pta-Me})_2]^+(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ ($m/z = 665,039$).

4.2.4. A kétmagvú $[(\text{pta})_3\text{Ru}(\mu\text{-Cl})_3\text{Ru}(\text{pta})_3]\text{Cl}$ előállítás és jellemzése

Vizsgálataim során megállapítottam, hogy a *cisz-cisz-transz*- $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{pta})_2]$ oldata különböző oldószerekben (víz, kloroform, dmsO) fény kizárása mellett stabilis.

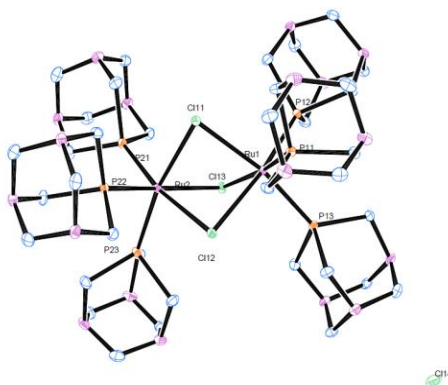
A komplex vizes oldatát megvilágítva a sárga szín elhalványodik, majd megzöldül (a megvilágítással kapcsolatosan fontos megjegyezni: a./ koncentrált megvilágításra volt szükség, mert szórt fényben csak nagyon lassan játszódnak le a folyamatok b./ minden esetben a lámpa fényének teljes spektrumát használtam). Az NMR-csőben besugárzott vizes oldat ^{31}P -NMR spektrumában a komplexre jellemző $\delta = -57,9$ ppm szinglet jelet egy ugyancsak szinglet, $\delta = -14$ ppm jel váltotta fel, és 8 óra múltán kizárólag ez az egy jel volt észlelhető. Ehhez a reakcióelegyhez további egy ekvivalens pta hozzáadásra az oldat színe citromsárgára változott.

Egyértelműbb volt a reakció (nem jelent meg az átmeneti zöld szín), amikor a vizes oldat a $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{pta})_2]$ -n kívül egy ekvivalens pta-t is tartalmazott. Ha tovább növeltem a pta arányát $[\text{pta}]:[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{pta})_2] = 2$ értékre, akkor a $\delta = -14$ ppm jel helyett a *cisz*- $[\text{RuCl}_2(\text{pta})_4]$, illetve annak akválódott változata, a *cisz*- $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}(\text{pta})_4]^+$ jelei észlelhetők az oldat ^{31}P NMR spektrumában.

A $\delta = -14$ ppm jelet észleltem akkor is, amikor a $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ -t és három ekvivalens pta-t tartalmazó vizes oldatot sugároztam be, de ha a

[pta]:[RuCl₂(dmsO)₄] = 4 arányt alkalmaztam, ismét a *cisz*-[RuCl₂(pta)₄] és *cisz*-[Ru(H₂O)Cl(pta)₄]⁺ képződésére utalt a ³¹P NMR spektrum.

A δ = -14 ppm jel szinglet, ami arra utal, hogy a koordinált foszfinok azonos kémiai környezetben vannak. Az oldat ¹H-NMR spektrumában a szabad dmsO és a koordinált pta jele volt megfigyelhető. A megvilágítás hatására előállított komplex vizes oldatára izopropanolt rétegezve sikerült egykristályt nyernem. A [(pta)₃Ru(μ-Cl)₃Ru(pta)₃]Cl kétmagvú komplexben a Ru(II)-ionokat három kloridhíd kapcsolja össze (4.2.4.a ábra).



4.2.4.a ábra: A [(pta)₃Ru(μ-Cl)₃Ru(pta)₃]Cl szerkezete

A komplex szerkezetét az irodalomban leírt [(PMe₃)₃Ru(μ-Cl)₃Ru(PMe₃)₃]BF₄ [94], valamint [(dmsO)₃Ru(μ-Cl)₃RuCl(dmsO)₂] [24d] komplexekéhez hasonlítottam. A [(pta)₃Ru(μ-Cl)₃Ru(pta)₃]Cl főbb kötéstávolságait és kötésszögeit az M20. táblázatban, a kristálytani adatait az M23 táblázatokban foglaltam össze. A foszfinokat tartalmazó komplexekben a Ru-Ru távolság közel azonos {3,326(5) Å és 3,275(1) Å}, míg a dmsO-t tartalmazóban kisebb: 3,231(6) Å. A Ru-Ru távolság ilyen típusú vegyületekben 3,35-3,44 Å között van. A Ru(II)-ionok környezete mindhárom vegyületben torzult oktaéderes geometriájú. Az átlagos P-Ru-Cl kötésszögek az ismert vegyületnél 169,7 °, míg a [(pta)₃Ru(μ-Cl)₃Ru(pta)₃]Cl komplexben 169,19 °. Az Ru-Cl átlagos kötéstávolság a [(PMe₃)₃Ru(μ-

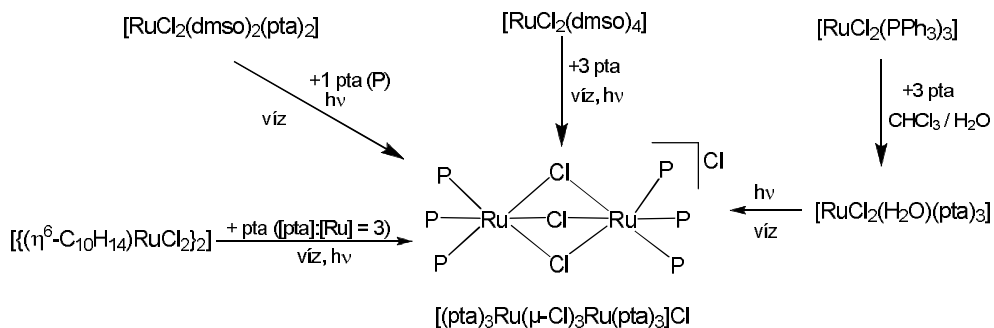
$-\text{Cl})_3\text{Ru}(\text{PMe}_3)_3]\text{BF}_4$ vegyületben 2,248 Å, a pta-t koordináló vegyület esetében ez az átlagos távolság nagyobb, 2,501 Å. Az átlagos P-Ru kötéstávolság a PMe_3 -komplexnél 2,253 Å, míg a pta komplexnél 2,254 Å. A PMe_3 -t tartalmazó komplex esetében a molekula fele van csak az aszimmetrikus egységben, míg a $[(\text{pta})_3\text{Ru}(\mu\text{-Cl})_3\text{Ru}(\text{pta})_3]\text{Cl}$ vegyület egésze és 10 vízmolekula, melyek hidrogénkötés-hálózatot alakítanak ki a pta nitrogén atomjaival és további vízmolekulákkal.

A $[(\text{dmsO})_3\text{Ru}(\mu\text{-Cl})_3\text{RuCl}(\text{dmsO})_2]$ -t 6 ekvivalens pta-val reagáltattam fény kizárása mellett, de a várt $[(\text{pta})_3\text{Ru}(\mu\text{-Cl})_3\text{Ru}(\text{pta})_3]\text{Cl}$ helyett a $[\text{RuCl}_2(\text{pta})_2(\text{dmsO})_2]$, és a *transz*- $[\text{RuCl}_2(\text{pta})_4]$ keverékét kaptam 1:1 mól arányban. Az $^1\text{H-NMR}$ spektrumban megfigyelhetők voltak a koordinálódott és a szabad dmsO-k jelei is.

A félszendvics Ru(II)-komplexekből kiindulva kétféleképpen is eljutottam a $[(\text{pta})_3\text{Ru}(\mu\text{-Cl})_3\text{Ru}(\text{pta})_3]\text{Cl}$ komplexhez: a./ $[\{(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2\}_2]$ és 6 ekvivalensnyi pta ($[\text{pta}]:[\text{Ru}] = 3$) b./ $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2(\text{pta})]$ és két ekvivalensnyi pta vizes oldatát sugároztam be. Amint a reakció végbement a vizes oldatok színe narancssárgáról citromsárgára változott.

A kétmagvú komplexet úgy is elő tudtam állítani, hogy a *transz*- $[\text{RuCl}_2(\text{pta})_4]$ vizes oldatához $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ -t vagy $[\{(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2\}_2]$ -t adtam olyan mennyiségben, hogy a $[\text{Ru}]:[\text{P}] = 1:3$ arányt elérjem, majd az oldatot besugároztam.

A $[(\text{pta})_3\text{Ru}(\mu\text{-Cl})_3\text{Ru}(\text{pta})_3]\text{Cl}$ alakult ki akkor is, ha a következő fejezetben tárgyalt $[\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{pta})_3]$ vizes oldatát sugároztam be.



4.2.4.b ábra: Kétmagvú, Ru(II)-pta komplex előállítása

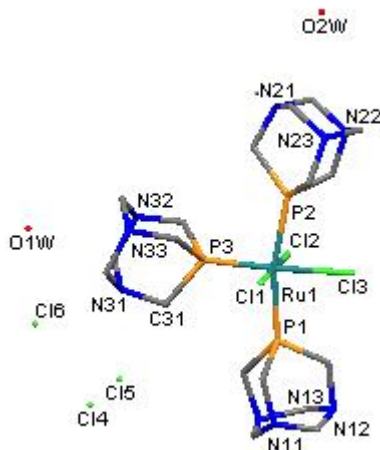
A *cisz-cisz-transz*-[RuCl₂(dmsO)₂(pta-Me)₂](CF₃SO₃)₂ komplex is változást mutat fény hatására: egy ekvivalens (pta-Me)(CF₃SO₃)-ot is tartalmazó vizes oldatának megvilágításával azonban nem kétmagvú komplex jön létre, hanem az irodalomból ismert *transz*-[RuCl₂(pta-Me)₃(H₂O)]³⁺ és *cisz*-[RuCl₂(pta-Me)₄]⁴⁺ vegyületek képződnek [74].

A *cisz-cisz-transz*-[RuCl₂(dmsO)₂(pta-Bn)₂]Cl₂ is fényérzékeny, de vizes oldatának megvilágításakor nem képződik egységes termék egy ekvivalens (pta-Bn)Cl jelen- és távollétében sem.

4.2.5. A [RuCl₂(H₂O)(pta)₃] előállítása és jellemzése

Az irodalom alapján a *transz*-[RuCl₂(pta)₄] nemcsak RuCl₃ és pta reakciójában, hanem [RuCl₂(PPh)₃]-ból kiindulva ligandumcserével is előállítható [69a]. A [RuCl₂(PPh)₃] kloroformos oldatát nem négy, hanem három ekvivalensnyi pta vizes oldatával kevertetem egy éjszakán át, majd az utóbbi fázist bepároltam. A szilárd anyag vizes oldatának ³¹P-NMR spektrumában sem a szabad pta, sem a *transz*-[RuCl₂(pta)₄] szinglet jelei nem láthatóak, helyettük egy triplet (δ = -4,7 ppm) és egy dublett (δ = -45,9 ppm) jelentkezik. Ezen eredmények arra utalnak, hogy mindhárom foszfin koordinálódott, de közülük csak kettő van azonos környezetben.

Az elemanalízis révén $[\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{pta})_3]$ -ként azonosított vegyületet 0,1 M-os HCl-ban oldottam fel, és arra izopropanolt rétegeztem. Egy hét múlva a komplex közel teljes mennyisége narancssárga kristályok formájában vált ki. A pta ligandumok protonálódtak: $[\text{RuCl}_3(\text{pta-H})_3]\text{Cl}_2$ alakult ki (4.2.5. ábra).



4.2.5. ábra: A $[\text{RuCl}_3(\text{pta-H})_3]\text{Cl}_2$ szerkezete

A $[\text{RuCl}_3(\text{pta-H})_3]^{2+}$ kation – hasonlóan az irodalomban közölt $[\text{RuCl}_3(\text{pta-Me})_3]^{2+}$ ionhoz [74] – torzult oktaéderes szerkezetű: $P_{\text{transz}}\text{-Ru-}P_{\text{transz}}$ nem lineáris (kötésszög $166,14(7)^\circ$), és a $\text{Ru-}P_{\text{transz}}$ kötéstávolságok ($2,332(2) \text{ \AA}$ és $2,3395(16) \text{ \AA}$) nagyobbak, mint a $\text{Ru-}P_{\text{cisz}}$ távolság ($2,2236(17) \text{ \AA}$). A $P_{\text{cisz}}\text{-Ru-Cl3}$ kötésszög pedig $174,66^\circ$. A Cl4 és a Cl5 klorid ionok feles betöltöttségűek, így egy Ru(II)-ionra öt halogénion jut. A rácsban egy teljes és egy feles betöltöttségű vízmolekula is helyet kap, ami stabilizálja a szerkezetet. A $[\text{RuCl}_3(\text{pta-H})_3]^{2+}$ kation válogatott kötéstávolságait és kötésszögeit az M22. táblázatban, míg a kristálytani adatait az M23. táblázatban tüntettem fel.

A $[\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{pta})_3]$ – ahogyan az előző fejezetben már jeleztem – fényérzékeny. Metanolban vagy vízben készült oldata még forralás hatására

sem alakul át sötétben, de már a szórt fény hatására is 72 óra alatt közel 10 %-nyi $[(pta)_3Ru(\mu-Cl)_3Ru(pta)_3]Cl$ mutatható ki.

E jelenség miatt a komplexet fény kizárása mellett szubsztituáltam különböző vízdoldható foszfinokkal (pta, pta-Bn, pta-Me, *mtpms*). Ezek közül csak a semleges pta-val kaptam egységes terméket, melynek képződését UV-VIS spektroszkópiával is követtem. Az oldatban csak egyetlen új részecske volt megfigyelhető, amit a $\lambda = 322$ nm-nél jelentkező izobesztikus pont is mutatott (*M21. ábra*). A ^{31}P -NMR spektrumban pedig a $[RuCl_2(H_2O)(pta)_3]$ -ra jellemző jeleket felváltotta a *transz*- $[RuCl_2(pta)_4]$ $\delta = -49$ ppm szinglet jele.

4.3. Ru(II)-pta komplexek katalitikus alkalmazásai

4.3.1. Aldehidek kétfázisú redukciója Ru(II)-pta komplexekkel

A *transz*- $[RuCl_2(pta)_4]$ -t katalizátorként alkalmazták különböző aldehidek alkoholokká való redukcióiban Na-formiát mint hidrogénforrás jelenlétében [**69a,b**]. Akkor azonban még nem volt ismert, hogy ez a komplex fény hatására *cisz*-formává izomerizálódhat, és az utóbbi vegyület akválódás révén *cisz*- $[RuCl(H_2O)(pta)_4]^+$ -ná alakulhat [**73**]. Felmerült az a kérdés, hogy ezek a fény hatására bekövetkező folyamatok milyen hatást gyakorolnak a katalitikus redukciókra. Ezért szórt fény jelen- és távollétében – de egyéb körülményeket az irodalomban leírtakhoz igazítva – megismételtem a benzaldehid és a fahéjaldehid redukcióját. Megállapítottam, hogy a fény kizárása mellett végzett kísérletek eredményei nem különböztek a laboratóriumi szórt fényen végzettekétől.

Elvégeztem az aldehidek hidrogénezését oly módon is, hogy a reakcióelegyet intenzív keverés mellett 20 percig látható fényvel világítottam

meg: *transz*-[RuCl₂(pta)₄] már nem, csak *cisz*-[RuCl₂(pta)₄] és *cisz*-[RuCl(H₂O)(pta)₄]⁺ volt jelen 1:3 arányban. Ezek a komplexek kevésbé katalizálják a benzaldehid redukcióját: a *transz*-[RuCl₂(pta)₄] esetén kapott 92 %-os benzil-alkohol képződés helyett 85 %-t mértem. A fahéjaldehid redukciójakor pedig a szelektivitás is romlott: a telítetlen alkohol mellett kisebb mennyiségben telített aldehid és telített alkohol is képződött (4.3.1. táblázat).

4.3.1. táblázat: A benzaldehid és a fahéjaldehid redukciója Ru(II)-pta komplexekkel

	benzil- -alkohol (%)	konverzió (%)	fahéj- alkohol (%)	dihidro- -fahéjaldehid (%)	3-fenil- -propán-1-ol (%)
<i>transz</i> -[RuCl ₂ (pta) ₄]	92	30	30	-	-
" <i>in situ</i> " <i>cisz</i> -[RuCl(H ₂ O)(pta) ₄], <i>cisz</i> -[RuCl ₂ (pta) ₄]*	85	33	24	5	3
[RuCl ₂ (H ₂ O)(pta) ₃]	99	55	55	-	-
[(pta) ₃ Ru(μ-Cl) ₃ Ru(pta) ₃] ⁺	25	5	5	-	-
[RuCl ₂ (dmsO) ₄]	0	0	-	-	-
[(dmsO) ₃ Ru(μ-Cl) ₃ RuCl(dmsO) ₂]	0	0	-	-	-
<i>cisz-cisz-transz</i> - -[RuCl ₂ (dmsO) ₂ (pta) ₂]	71	34	16	7	11
<i>cisz-cisz-transz</i> - -[RuCl ₂ (dmsO) ₂ (pta-Bn) ₂] ²⁺	68	33	28	2	3
<i>cisz-cisz-transz</i> - -[RuCl ₂ (dmsO) ₂ (pta-Me) ₂] ²⁺	78	40	36	2	2

0,0625 mmol katalizátor 5 ml 5 M-os NaHCOO-oldatban, *t* = 3 h, *T* = 80 °C, 5 ml klórbenzolban
a./ 4,92 mmol benzaldehid; b./ 3,96 mmol fahéjaldehid; * a vegyületek a *transz*-[RuCl₂(pta)₄] oldatának
20 perces megvilágítása során keletkeztek

Ahhoz, hogy a katalízis során a H-forrás (és az esetek többségében a szubsztrátum is) koordinálódhasson a fémionhoz, a koordinative telített komplexekből ligandumnak kell távoznia. E feltételnek a szabad koordinációs helyet bíró [RuCl₂(H₂O)(pta)₃] jobban megfelel, mint a *transz*-[RuCl₂(pta)₄]. Ezt igazolták az eredmények is: a három pta-t tartalmazó komplexszel csaknem teljes volt az átalakulás, míg a *transz*-[RuCl₂(pta)₄] által katalizált folyamatban 92 %, a [(pta)₃Ru(μ-Cl)₃Ru(pta)₃]⁺ használatakor pedig 25 %-os konverzió értem el (4.3.1. táblázat). A [(dmsO)₃Ru(μ-

$-\text{Cl})_3\text{RuCl}(\text{dmsO})_2]$ és a *cisz*- $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ komplexek hatástalansága pedig a foszfinok jelentőségére hívja fel a figyelmet.

A különböző foszfa-urotropinokat tartalmazó $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2\text{L}_2]$ komplexek a következő aktivitási sorrendben katalizálták a benzil-alkohol kialakulását: $\text{L} = (\text{pta-Me})(\text{CF}_3\text{SO}_3) > \text{pta} > (\text{pta-Bn})\text{Cl}$.

Ugyanezekkel a komplexekkel vizsgáltam a fahéjaldehid redukcióját is (4.3.1. táblázat). A fahéjaldehid hidrogénezésében a legaktívabbnak is a $[\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{pta})_3]$ bizonyult: *transz*- $[\text{RuCl}_2(\text{pta})_4]$ által katalizált folyamathoz képest a konverzió majdnem megduplázódott, miközben a szelektivitás nem változott. Ugyanez nem mondható el a $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2\text{L}_2]$ komplexekkel kapcsolatosan, hiszen a telítetlen alkohol mellett kisebb-nagyobb mennyiségben jelentkeztek egyéb redukciós termékek is: a $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{pta})_2]$ esetén ezek mennyisége gyakorlatilag azonos volt a fahéjaldehidtel. A $[(\text{pta})_3\text{Ru}(\mu\text{-Cl})_3\text{Ru}(\text{pta})_3]^+$ alig, a foszfin nem tartalmazó Ru(II)-dmsO komplexek pedig egyáltalán nem katalizálták a fahéjaldehid telítését.

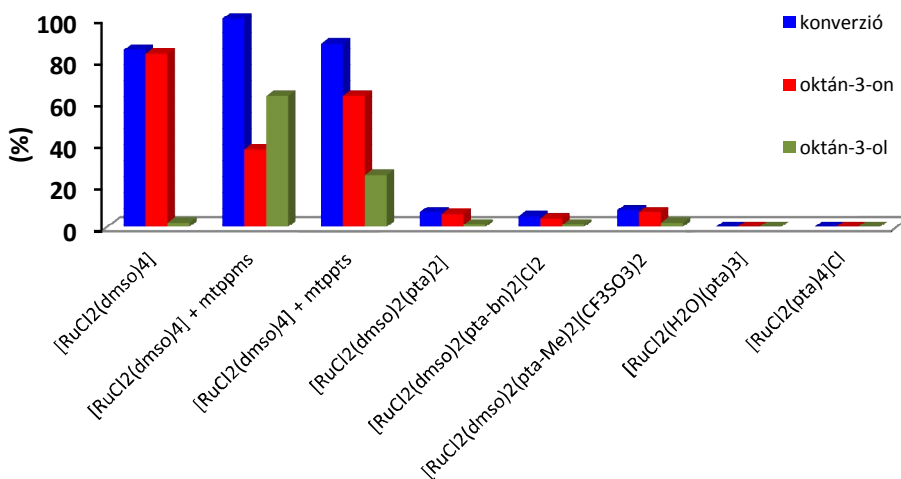
4.3.2. Az allil-alkoholok átalakítása Ru(II)-komplexekkel

4.3.2.1. Allil-alkoholok redox izomerizálása hidrogéngázzal

A $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ víz-diglim [20], illetve lúgos izopropanol [21] oldószerekben katalizálja az allil-alkoholok átalakulását, de vizes-szerves kétfázisú rendszerben való alkalmazásáról, amely az esetleges újrafelhasználást is lehetővé teszi, még nem számoltak be.

A $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ vizes oldatát intenzíven kevertettem egy órán keresztül az 1-oktén-3-ol toluolos oldatával argonatmoszféra alatt $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$ -on. Ilyen körülmények között semmilyen reakciót nem észleltem, de a gázt

egy bar nyomású H₂-re cserélve, csaknem az összes kiindulási anyag oktán-3-onná alakult át igen kevés oktán-3-ol képződése mellett. A kísérletet oly módon is elvégeztem, hogy a komplexhez képest kétszeres mennyiségben (*mtp*pms-Na)-t is oldottam a vízben. A konverzió 100 %-ra nőtt a szelektivitás romlása mellett: a keton mennyiségét meghaladó mértékben telített alkohol is képződött (4.3.2.1. ábra). Ugyanilyen körülmények közötti, de inert atmoszférában végzett kísérletben 10 % oktán-3-on volt kimutatható.



4.3.2.1. ábra: Az 1-oktén-3-ol átalakítása Ru(II)-dmsol komplexekkel hidrogén atmoszférában

0,01 mmol katalizátor 3 ml vízben, 0,5 mmol 1-oktén-3-ol 1 ml toluolban,
 $p(\text{H}_2) = 1 \text{ bar}$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 1 \text{ h}$, $[\text{P}]:[\text{Ru}] = 2$ ($\text{P} = \text{mtp}pms, *mtp*ppts)$

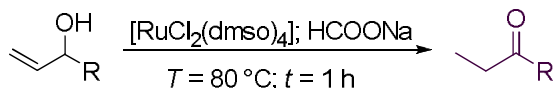
A foszfint *mtp*ppts-re cserélve, közel 100 %-os konverziót tapasztaltam, és a termékek között a keton volt túlsúlyban. Az egyértelmű összetételű [RuCl₂(dmsol)₂(L)₂] (L = pta, (pta-Me)CF₃SO₃, (pta-Bn)Cl) komplexek – az aromás foszfint tartalmazó rendszerekhez képest – kevésbé aktívak, a *transz*-[RuCl₂(pta)₄] és [RuCl₂(H₂O)(pta)₃] komplexek pedig teljesen hatástalanok (4.3.2.1. ábra).

4.3.2.2. Allil-alkoholok redox izomerizálása Na-formiáttal

A tűz- és robbanásveszélyes H₂ helyett a Na-formiát kényelmesebben használható H-forrásként vizes közegű rendszerekben, így a [RuCl₂(dms_o)₄] izomerizáló hatását megvizsgáltam formiát oldatokban is.

A komplex, valamint a hozzá képest 10 ekvivalensnyi Na-formiát vizes oldatát $T = 80\text{ °C}$ -on intenzív keverés mellett reagáltattam az 1-oktén-3-ol toluolos elegyével. Egy óra elteltével csak oktán-3-ont tudtam kimutatni (oktán-3-ol még töményebb Na-formiát oldatokban sem képződött).

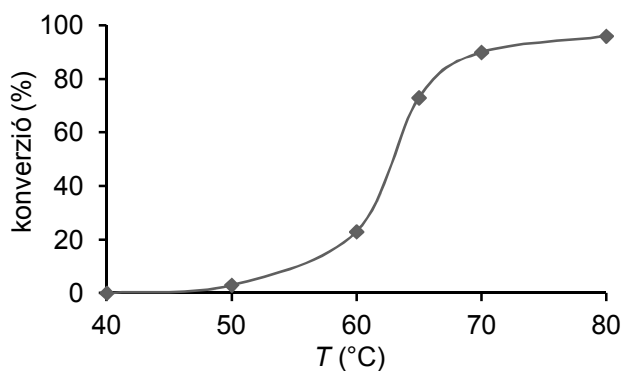
Azonos körülmények között, más allil-alkoholokkal is elvégezve a reakciókat, minden esetben kizárólag a megfelelő keton képződött (4.3.2.2.a ábra).



R	konverzió (%)
CH ₃	82
C ₂ H ₅	69
C ₃ H ₇	100
C ₄ H ₉	100
C ₄ H ₁₁	100

4.3.2.2.a ábra: A különböző allil-alkoholok izomerizálása [RuCl₂(dms_o)₄] katalizátorral 0,01 mmol katalizátorkor 3 ml vízben, 0,5 mmol allil-alkohol 1 ml toluolban, $n_{\text{NaHCOO}} = 0,5\text{ mmol}$, $T = 80\text{ °C}$, $t = 1\text{ h}$

Az 1-oktén-3-ol izomerizálását részletesebben is tanulmányoztam. Az előbbiekkal megegyező körülmények között, de alacsonyabb hőmérsékleteken elvégzett mérések alapján $T < 60\text{ °C}$ esetén nagyon lassú volt az izomerizáció (4.3.2.2.b ábra).

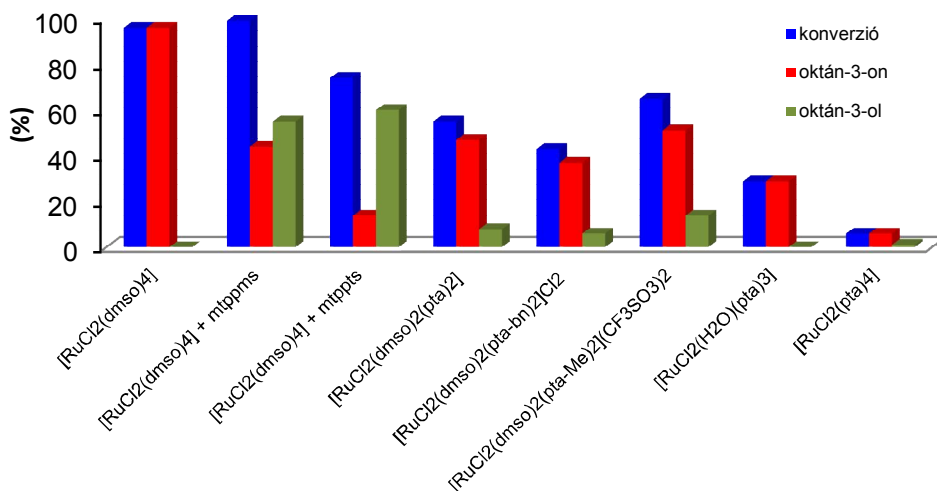


4.3.2.2.b ábra: A 1-oktén-3-ol izoerizálása $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ katalizátorral különböző hőmérsékleteken
 0,01 mmol katalizátorkor 3 ml vízben, 0,5 mmol 1-oktén-3-ol 1 ml toluolban,
 $n_{\text{NaHCOO}} = 0,5$ mmol, $t = 1$ h

A további méréseket $T = 80$ °C-on végeztem, ahol 100 %-os volt az átalakulás.

Vizsgáltam a katalizátor oldat újrafelhasználását. Egy óra reakcióidőt követően a fázisokat szétválasztottam, és a vizes fázishoz az első ciklusban használttal megegyező mennyiségű 1-oktén-3-olt tartalmazó toluolos oldatot adtam. A második ciklusban sem változott a szelektivitás, de a konverzió 36 %-ra, egy újabb ciklusban pedig 4 %-ra csökkent a katalitikus aktivitás.

A Ru(II)-foszfin-komplexek aktivitását is megvizsgáltam formiát-oldatokban (4.3.2.2.c ábra). A vízdoldható aromás foszfinokkal képzett “*in situ*” komplexek közül a *mtppps* esetén a konverzió nem csökkent, de a ketonnál nagyobb mennyiségben képződött telített alkohol. A *mtppts* használatakor kisebb mértékű volt a telített alkohol képződése, valamint a konverzió is csökkent. Az eltérő viselkedés okát abban látjuk, hogy a *mtppps* a *mtppts*-sel szemben felületaktív, és ez a sajátossága elősegítheti az 1-oktén-3-ol vízben való beoldódását.



4.3.2.2.c ábra: Az 1-oktén-3-ol izomerizációja és hidrogénezése Na-formiát jelenlétében 0,01 mmol katalizátor 3 ml vízben, 0,5 mmol 1-oktén-3-ol 1 ml toluolban, $n_{\text{NaHCO}_3} = 0,5$ mmol, $T = 80$ °C, $t = 1$ h, $[\text{P}]:[\text{Ru}] = 2$ (P = *mtppms*, *mtpp_{ts}*)

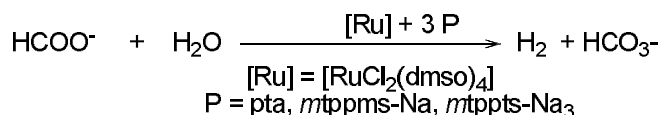
A $[\text{RuCl}_2(\text{dms}_o)_2(\text{L})_2]$ (L = pta, (pta-Me)CF₃SO₃, (pta-Bn)Cl) komplexek aktivitása 40-50 %-a a $[\text{RuCl}_2(\text{dms}_o)_4]$ -énak, és kis mértékben bár, de a telített alkoholok képződését is katalizálják. A dms_o-t nem tartalmazó $[\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{pta})_3]$ komplex jelenlétében 29 %, míg a *transz*- $[\text{RuCl}_2(\text{pta})_4]$ esetében 6 % volt a konverzió. Mindkét katalizátor használatakor csak az oktán-3-on képződést észleltem.

A halogenidion – mennyiségétől függően – befolyásolta a reakciót: a komplexekkel ekvivalens mennyiségű kloridion hatása elhanyagolható volt, de a Cl⁻ 10-szeres feleslege esetén a konverzió 50 %-ra esett vissza (a szelektivitás nem változott: kizárólag keton képződött). Ennek feltételezett oka az, hogy e szabad koordinációs helyért versenyben van a formiát az ugyancsak negatív töltésű halogenidionnal.

Az allil-alkoholok redukív izomerizációjának többféle mechanizmusa ismert, de általában a prekursorból képződő Ru-hidrid játszik kulcsszerepet. A $[\text{RuCl}_2(\text{dms}_o)_4]$ és atmoszférikus nyomású H₂ közötti $T = 70$ °C-on

lejátszódó reakció eredményeként sikerült elhúzódó hidrid jelet kimutatnom ($\delta = -25$ ppm, (s)). A $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ és Na-formiát reakciójában $T = 70$ °C-on több hidridféleséget is kimutattam, azonban legnagyobb arányban a $\delta = -25$ ppm kémiai eltolódásnál jelentkező részecskét tapasztaltam.

A foszfint is tartalmazó oldatok esetében nem tudtam Ru-hidridet kimutatni, de megfigyeltem, hogy ezek a komplexek katalizálják a HCOONa bomlását. A $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ -t és három ekvivalens foszfint (pta, *mtp*ms-Na, *mtp*ts-Na₃) oldva a formiát oldatban H_2 gáz fejlődött (4.3.2.2.d ábra).



4.3.2.2.d ábra: A Na-formiát bontása

Gázvolumetriás mérések alapján 0,01 mmol „*in situ*” kialakított komplex a *mtp*ms esetében $T = 70$ °C-on egy óra alatt a 0,5 mmol formiát felét bontja el.

A reakció jövőbeni részletesebb vizsgálatát az indokolja, hogy a hangyasavat és annak sóit a H_2 -tárolás szempontjából ígéretesnek tekintik, és világszerte keresik azokat a katalizátorokat, melyek e vegyületek bomlását, és széndioxidból való képződését egyaránt katalizálják [14].

5. ÖSSZEFOGLALÁS

Értekezésem egyik fejezetében a $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ és a vízoldható $[\text{RhCl}(\text{mtppps-Na})_3]$ (mtppps = monoszulfonált trifenilfoszfin) azonos körülmények közötti katalitikus sajátságait hasonlítottam össze a szorbinsav (*transz-transz-hex-2,4*-diénsav) egy-, illetve kétfázisú hidrogénezésében.

Az etil-acetátban oldott szorbinsav atmoszférikus nyomású hidrogéngázzal végrehajtott, $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ által katalizált hidrogénezése közel azonos konverziót és szelektivitást mutatott, mint amelyet a vízben oldott K-szorbát $[\text{RhCl}(\text{mtppps-Na})_3]$ jelenlétében végbemenő redukciója során határoztam meg. Az 1 órához tartozó konverzió mindkét esetben közel 50 % volt, és 1:3 arányban képződött a hexánsav és a gyakorlati szempontból is fontos *transz-hex-2*-énsav $T = 40$ °C-on.

Az etil-acetátban oldott szorbinsav $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ által katalizált hidrogénezésére a víz jelenléte kedvezőtlen hatást gyakorolt: a konverzió felére esett vissza, és a *transz-hex-2*-énsavra vonatkozó szelektivitás is romlott.

A vízben oldott $[\text{RhCl}(\text{mtppps-Na})_3]$ azonban igen jó hatásfokkal és szelektivitással redukálta a szerves fázisban levő szorbinsavat: atmoszférikus nyomású hidrogéngázzal $T = 40$ °C-on, egy óra alatt 78 % *transz-hex-2*-énsavat nyertem.

Ezek az eredmények azt mutatják, hogy a PPh_3 ligandum cseréje szulfonált trifenilfoszfinra nem változtatja meg a $[\text{RhClP}_3]$ komplexek katalitikus hidrogénező aktivitását és szelektivitását, ugyanakkor a vizes-szerves kétfázisú rendszer előnyösebb az egyfázisúakhoz képest.

A doktori dolgozatom többi részében a 1,3,5-triaza-7-foszfadamatán (pta) különböző származékaival és azok átmenetifémionokkal képzett komplexeivel foglalkoztam.

A vegyületek jó kristályosodási hajlama sok esetben lehetővé tette azok szilárd fázisú szerkezetének meghatározását egykristály röntgendiffrakciós módszerrel. Az összefoglalás további részében erre utalok röviden azzal, hogy egy vegyület szerkezetét meghatároztam, (de természetesen más, mindenek előtt ^1H -, ^{13}C - és ^{31}P -NMR spektroszkópiát is alkalmaztam).

A pta és az olefindikarbonsavak (malein-, fumar- és glutakonsav) vizes oldatokban adduktumot alkotnak, és ugyanez történik, ha maleinsav helyett annak anhidridjét használjuk. A képződő foszfóniumsóknak a szerkezetét is meghatároztam.

A glutakonsavból származó adduktum és az $\text{Ag}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ vizes oldatában olyan, fényre nem érzékeny, térbeli polimer szerkezet alakul ki, melyben vannak olyan $\text{Ag}(\text{I})$ -ionok, amelyek csak a foszfónjumsó nitrogén- és O-atomjaihoz koordinálódnak, de vannak olyanok is, melyek egy másik $\text{Ag}(\text{I})$ -ionnal fém-fém kötést létesítenek.

Az irodalomból ismert, hogy a pta egyik nitrogén atomja protonálható. Kimutattam, hogy a foszfint tömény, 58 %-os HBr -ban feloldva mindhárom N-atom protonálódik, melynek bromid ellenionnal képzett sójának a szerkezetét is meghatároztam. E vegyületből gyűrűfelnyílás révén (néhány nap múlva) képződik az irodalomban már leírt $\{\text{O}=\text{P}(\text{CH}_2\text{NH}_3)_3\}\text{Br}_3$, melynek elsőként határoztam meg a molekul szerkezetét.

A pta egyik N-atomja nemcsak protonálódás, de alkilezés révén is kvaternerizálható. Az új $(\text{pta-R})^+$ típusú vegyületek $\{\text{R} = (\text{CH}_2)_5\text{CH}_3, \text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3, (\text{CH}_2)_4\text{-Br}, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}\}$ mindegyikét úgy állítottam elő, hogy a pta-t a megfelelő alkil-halogenidekkel több órán át acetonban forraltam. Az így előállított vegyületeknek meghatároztam a molekul szerkezetét is, és két vegyület a kristályosodás során spontán rezolválódott: $\text{R} = \text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ esetén csak az egyik enantiomorf

kristályt találtam meg, míg $R = (\text{CH}_2)_4\text{-Br}$ mindkét formát sikerült elkülönítenem.

Az új és ismert $(\text{pta-R})^+$ vegyületek tömény vizes oldatához ekvivalens mennyiségű *mtpms* Na-sóját adva az $R =$ butil, 4-bromobutil, hexil és a benzil származékok esetében fehér csapadék vált le. A $(\text{pta-R})(\text{mtpms})$ összetételű szerves sóknak meghatároztam a szerkezetét.

Az ionpárok mindegyike képes hídligandumként összekötni két $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2]$ -egységet, de a $(\text{pta-Bn})(\text{mtpms})$ ugyanahhoz a Ru(II)-ionhoz történő koordinálódása $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}(\text{pta-Bn})(\text{mtpms})]\text{Cl}$ képződését eredményezi. Ugyanezt a komplexet lépcsőzetes szubsztitúcióval is előállítottam. Elsőként az ismert $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}(\text{pta-Bn})]\text{Cl}$ -ot különítettem el, melynek a szerkezetét is meghatároztam, majd ezt reagáltattam a (mtpms-Na) -val.

Pta-t tartalmazó Ru-komplexek előállítására prekursorként nemcsak a félszenvics Ru-dimert, de *cisz*- $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ -t és $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ -t is használtam. Az utóbbi komplex kloroformos oldata valamint a vízben oldott pta közötti ligandumcsere reakcióval állítottam elő a $[\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{pta})_3]$ -t. A komplex 0,1 M-os HCl-oldatában mindhárom pta ligandum protonálódott. A $[\text{RuCl}_3(\text{pta-H})_3]\text{Cl}_2$ -nak meghatároztam a szerkezetét.

A $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ -t foszfa-urotropinokkal $\{\text{L} = \text{pta}, (\text{pta-Bn})\text{Cl}, (\text{pta-Me})(\text{CF}_3\text{SO}_3)\}$ reagáltatva *cisz-cisz-transz*- $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2\text{L}_2]$ összetételű komplexeket állítottam elő. Ráműtöttem arra, hogy a komplexben kötött pta kisebb pH-n protonálódik ($\text{p}K = 3,40$), mint a szabad ligandum ($\text{p}K = 5,63 - 6,0$). A *cisz-cisz-transz*- $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2\text{L}_2]$ komplexek közül háromnak $\{\text{L} = \text{pta}, (\text{pta-H})\text{Cl}$ és $(\text{pta-Me})(\text{CF}_3\text{SO}_3)\}$ meghatároztam a molekulaszerkezetét is, melyek alapján a P1RuP2 kötőszög jelentősen eltér a 180° -tól.

A *cisz-cisz-transz*- $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{pta})_2]$ látható fényel való besugárzásakor kétmagvú $[(\text{pta})_3\text{Ru}(\mu\text{-Cl})_3\text{Ru}(\text{pta})_3]\text{Cl}$ komplexszé alakul,

melynek a szerkezetét is meghatároztam. Ugyanehhez a vegyülethez jutottam a következő esetekben is:

a./ *cisz-cisz-transz*-[RuCl₂(dms₂o)₂(pta)₂] és egy ekvivalens pta

b./ [RuCl₂(dms₂o)₄] és 3 ekvivalensnyi pta

c./ [η^6 -C₁₀H₁₄)RuCl₂]₂ és 6 ekvivalensnyi pta

d./ *transz*-[RuCl₂(pta)₄] és valamely vízoldható Ru(II)-forrás ([RuCl₂(dms₂o)₄] vagy [$\{\eta^6$ -C₁₀H₁₄)RuCl₂\}₂] olyan mennyiségei, hogy [Ru]:[pta]=1:3 alakul ki)

e./ [RuCl₂(H₂O)(pta)₃]

f./ [(dms₂o)₃Ru(μ -Cl)₃RuCl(dms₂o)₂] és 6 ekvivalensnyi pta besugározásakor.

Az új és ismert Ru-komplexeket a./ a benzaldehid és fahéjaldehid hidrogénátviteli reakcióiban; b./ az allil-alkoholok redox izomerizációiban alkalmaztam katalizátorként.

a./ Irodalmi adatok szerint az aldehidek 5 M-os Na-formiát oldatban $T = 80$ °C hőmérsékleten szelektíven redukálhatók a megfelelő alkohollá *transz*-[RuCl₂(pta)₄] jelenlétében, azonban a vizsgálatok idején még nem volt ismert a komplex fényérzékenysége. Kimutattam, hogy a 3 óra reakció idő alatt a szórt fény nincs hatással a reakcióra. A kevesebb foszfint tartalmazó, általam előállított [RuCl₂(H₂O)(pta)₃] azonban aktívabb, mint a *transz*-[RuCl₂(pta)₄], de a *cisz-cisz-transz*-[RuCl₂(dms₂o)₂L₂] {L = pta, (pta-Bn)Cl és (pta-Me)(CF₃SO₃)} és a kétmagvú [(pta)₃Ru(μ -Cl)₃Ru(pta)₃]Cl hatékonysága elmarad a [RuCl₂X(pta)₃] komplexekétől (X = pta, illetve H₂O). A *cisz-cisz-transz*-[RuCl₂(dms₂o)₂L₂] komplexek a C=O kötés telítése mellett kis mértékben katalizálják a fahéjaldehid C=C redukciót is, de maga a [RuCl₂(dms₂o)₄] nem aktív.

b./ A [RuCl₂(dms₂o)₄] azonban atmoszférikus nyomású hidrogéngázban $T = 80$ °C-on szelektíven alakítja át az 1-oktén-3-olt oktán-3-onná. Ha az

oldatok vízoldható aromás foszfinokat (a *mtppps*- és *mtppts*-Na-sóit) is tartalmaznak, akkor megjelenik a telített alkohol is. A *cisz-cisz-transz*- $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2\text{L}_2]$ {L = pta, (pta-Bn)Cl és (pta-Me)(CF₃SO₃)} vegyületek alig, a dmsO-t nem tartalmazó $[\text{RuCl}_2\text{X}(\text{pta})_3]$ komplexek pedig egyáltalán nem katalizálják az 1-oktén-3-ol átalakítását hidrogénatmoszférában.

Na-formiátot alkalmazva H-forrásként, $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ jelenlétében a CH=CH-CH₂-OH, illetve homológjai CH=CH-CH-(OH)-R {R = (CH₂)_n-CH₃, ahol n = 0-5} 100 %-os szelektivitással alakíthatók át a megfelelő ketonokká. Kisebb mértékű, 40-50 %-os konverzió érhető el az ugyanilyen körülmények között végzett 1-oktén-3-ol izomerizációkban a *cisz-cisz-transz*- $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2\text{L}_2]$ komplexekkel, a $[\text{RuCl}_2\text{X}(\text{pta})_3]$ komplexek pedig még kisebb aktivitást mutatnak. A foszfin-tartalmú komplexek esetén csökken a szelektivitás is, mert jelentős mennyiségű telített alkohol is képződik.

Összességében tehát megállapítható, hogy a foszfaurotropinok nemcsak érdekes koordinációs tulajdonságaik, hanem Ru-komplexeinek katalitikus aktivitása miatt is figyelemre méltóak.

6. SUMMARY

In a part of my thesis the catalytic activity of $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ was compared to that of its water-soluble analogue ($[\text{RhCl}(\text{mtppps-Na})_3]$, *mtppps* = Sodium diphenylphosphinobenzene-3-sulfonate) in the mono and biphasic hydrogenation of *trans-trans*-2,4-hexadienoic acid (sorbic acid).

Almost identical conversion and selectivity values have been determined when sorbic acid was hydrogenated under atmospheric hydrogen pressure in ethyl acetate catalysed by $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ or when potassium sorbate was hydrogenated in the presence of $[\text{RhCl}(\text{mtppps-Na})_3]$. In both cases conversions were around 50 % and the ratio of the desired *trans*-2-hexenoic acid to hexanoic acid was 3 to 1 at 40 °C in 1 hour.

By the addition of water to the ethyl acetate phase containing $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ and sorbic acid the conversion decreased to about half of that in anhydrous system and the main product was hexanoic acid together with 2-hexenoic acid.

In contrast, aqueous solution of $[\text{RhCl}(\text{mtppps-Na})_3]$ actively catalysed the hydrogenation of sorbic acid dissolved in organic solvent at 40 °C under 1 bar hydrogen pressure. In 1 hour the conversion was almost 100 % yielding 78 % *trans*-2-hexenoic acid.

These results showed unambiguously that a./ replacement of PPh_3 with sulfonated triphenylphosphine does not change the intrinsic catalytic activity and selectivity of $[\text{RhClP}_3]$ b./ use of aqueous- organic biphasic systems are more advantageous than that of monophasic ones.

The main part of my thesis focused on several new 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane (pta) derivatives and their transition metal complexes. Favorable crystallization properties of majority of these compounds allowed determination of their structure in the solid phase by single crystal X-ray

diffraction. In the remaining part of this Summary this is simply referred to as “the structure was determined” (however, other structural methods most of all ^1H -, ^{13}C - és ^{31}P -NMR spectroscopies were applied, too).

In aqueous solution pta and water-soluble olefin dicarboxylic acids (maleic, fumaric, glutaconic acid) as well as maleic-anhydride form phosphonium salts. Their solid-state structures were determined by single crystal X-ray diffraction.

The coordination polymer formed in the reaction of $\text{Ag}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ with the adduct of pta and glutaconic acid is not light-sensitive. Remarkably, $\text{Ag}(\text{I})$ ions of the polymers are coordinated not only to the N- or O-atoms of phosphonium salt, but silver-silver bonds also can be detected.

According to the literature only one nitrogen atom of pta can be protonated. However, I have found that using concentrated HBr solution (58 %) three nitrogen atoms of pta were protonated; the structure of that species was determined. Under air, from the solution of the triple protonated pta the ring-opened $\{\text{O}=\text{P}(\text{CH}_2\text{NH}_3)_3\}\text{Br}_3$ separated after few days. Though this compound is known in the literature, its solid-state structure was determined for the first time.

Four new $(\text{pta-R})^+$ pta derivatives $\{\text{R} = (\text{CH}_2)_5\text{CH}_3, \text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3, (\text{CH}_2)_4\text{-Br}, \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}\}$ were synthesised in the reaction of pta with appropriate alkyl halides by refluxing the reaction mixtures in acetone for several hours. The molecular structures of the new alkylated pta derivatives were determined, as well. Compounds with side chains $\text{R} = 4\text{-bromobutyl}$ and $\text{R} = \text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ did resolve spontaneously. In the case of $\text{R} = (\text{CH}_2)_4\text{-Br}$ both enantiomorph crystals were isolated, however in case of $\text{R} = \text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ only one of the enantiomorphs could be separated.

Addition of an equivalent amount of *mtpms*-Na to concentrated aqueous solutions of $(\text{pta-R})^+$ derivatives ($\text{R} = \text{butyl}, 4\text{-bromobutyl}, \text{hexyl}$ and

benzyl)] yielded white precipitates separated. The structures of the (pta-R)(*mtppps*) organic salts were determined by X-ray crystallography.

The ion-pair (pta-Bn)(*mtppps*) is able to coordinate to the same Ru(II) in $[\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14}\text{RuCl(pta-Bn)(mtppps)}]\text{Cl}$ while all the (pta-R)(*mtppps*) ion pairs can act as bridging ligands between two $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2]$ units.

$[\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14}\text{RuCl(pta-Bn)(mtppps)}]\text{Cl}$ was synthesised by stepwise complex formation, as well. First, $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl(pta-Bn)}]\text{Cl}$ was prepared in the reaction of (pta-Bn)Cl with $[\{(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2\}_2]$. The resulting complex has already been described in the literature, however, its solid state molecular structure was determined for the first time. The reaction of this complex and *mtppps*-Na in methanol yielded the desired mixed-phosphine complex.

For preparation of pta containing Ru(II)-complexes not only the half sandwich Ru(II)-dimer was used as a Ru(II)-precursor, but *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ and $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, too. In a ligand exchange reaction $[\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{pta})_3]$ was obtained by the extraction of a chloroform solution of $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ with 3 equivalents of pta dissolved in water.

Each pta ligands of $[\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{pta})_3]$ complex was monoprotonated in 0.1 M HCl solution and the molecular structure of the resulting $[\text{RuCl}_3(\text{pta-H})_3]\text{Cl}_2$ was determined.

New *cis-cis-cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2\text{L}_2]$ type complexes were prepared using $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ as Ru(II)-source and phospho-urotropin derivatives $\{\text{L} = \text{pta}, (\text{pta-Bn})\text{Cl}, (\text{pta-Me})(\text{CF}_3\text{SO}_3)\}$. The protonation of coordinated pta in *cis-cis-trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{pta})_2]$ took place under more acidic conditions ($\text{p}K = 3.40$) relative to the free ligand ($\text{p}K = 5.63 - 6.0$). Three *cisz-cisz-trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2\text{L}_2]$ $\{\text{L} = \text{pta}, (\text{pta-H})\text{Cl}$ and $(\text{pta-Me})(\text{CF}_3\text{SO}_3)\}$ complexes were characterized by X-ray diffraction and in all complexes the angles of P1RuP2 were significantly nonlinear.

Irradiation of *cis-cis-trans*-[RuCl₂(dmsO)₂(pta)₂] with visible light resulted a new binuclear Ru-complex: [(pta)₃Ru(μ-Cl)₃Ru(pta)₃]Cl, the structure of which was determined. This compound is also obtained by irradiation of aqueous solutions of the following compositions:

- a./ [RuCl₂(dmsO)₄] and 3 equivalent pta
- b./ [η⁶-C₁₀H₁₄)RuCl₂]₂ and 6 equivalent pta
- c./ *trans*-[RuCl₂(pta)₄] and [RuCl₂(dmsO)₄] or [{(η⁶-C₁₀H₁₄)RuCl₂}₂] in quantities resulting in [Ru]:[pta] = 1:3
- d./ [RuCl₂(H₂O)(pta)₃]
- e./ [(dmsO)₃Ru(μ-Cl)₃RuCl(dmsO)₂] and 6 equivalent pta.

The new and the well-known Ru(II)-complexes were used in a./ hydrogen transfer reduction of the benzaldehyde and cinnamaldehyde; b./ redox isomerization of allylic alcohols.

a./ According to the literature *trans*-[RuCl₂(pta)₄] is an effective catalyst for the regioselective conversion of unsaturated aldehydes to unsaturated alcohols in biphasic aqueous/organic medium with sodium formate as the source of hydrogen. However, revision seemed necessary due to the recent findings on the photochemical isomerization and aquation of *trans*-[RuCl₂(pta)₄] with visible light. By comparing results of reactions in the light and in the dark but under otherwise identical conditions I concluded that normal laboratory stray light did not effect the reaction for 3 h reaction time.

The new, coordinatively unsaturated Ru(II)-pta complex [RuCl₂(H₂O)(pta)₃] was more active in the reduction than *trans*-[RuCl₂(pta)₄], however, the latter's activity is higher than that of *cis-cis-trans*-[RuCl₂(dmsO)₂L₂] {L = pta, (pta-Bn)Cl and (pta-Me)(CF₃SO₃)} and [(pta)₃Ru(μ-Cl)₃Ru(pta)₃]Cl. In the reduction of cinnamaldehyde catalyzed

by *cis-cis-trans*-[RuCl₂(dmsO)₂L₂] not only unsaturated alcohol, but small amounts of saturated aldehyde were also found.

b./ [RuCl₂(dmsO)₄] actively catalyses the transformation of 1-octene-3-ol to octan-3-one with 96 % selectivity at 80 °C in 1 hour under 1 bar hydrogen pressure. Addition of water soluble phosphines (*mtpms*, *mtppts*) shifts the selectivity to the formation of the saturated alcohol. [RuCl₂(dmsO)₂L₂] {L = pta, (pta-Bn)Cl and (pta-Me)CF₃SO₃} complexes have a very small activity in isomerization, and [RuCl₂X(pta)₃] (X = pta or H₂O) complexes are completely inactive under these conditions.

Using Na-formate as hydrogen-source, [RuCl₂(dmsO)₄] is an active catalyst of the isomerization of various allylic alcohols including 1-octene-3-ol. Remarkably, the reactions proceed with 100 % selectivity to the respective ketones. Under the same conditions the activities of [RuCl₂(dmsO)₂L₂] complexes are 40-50 % of that of [RuCl₂(dmsO)₄] and the isomerization of 1-octene-3-ol is also less selective leading to the formation of considerable amounts of the saturated alcohol, too. In the presence of HCO₂Na, even [RuCl₂X(pta)₃] (X = pta or H₂O) complexes are able to catalyze a slow isomerization of 1-octene-3-ol.

All in all it can be concluded that phosphatrotropines deserve attention not only for their interesting coordination chemistry properties but due to the catalytic activity of their Ru(II)-complexes, too.

7. IRODALOM

- [1] K. H. Shaughnessy, Hydrophilic Ligands and Their Application in Aqueous-Phase Metal-Catalyzed Reactions, *Chem. Rev.*, 2009, 109(2), 643-710
- [2] a./ H. Horváth, G. Papp, Cs. Csajági, F. Joó, Selective catalytic hydrogenations in a microfluidics-based high throughput flow reactor on ion-exchange supported transition metal complexes: A modular approach to the heterogenization of soluble complex catalysts, *Catal. Commun.*, 2008, 8, 442-446, b./ W. Gan, P. J. Dyson, G. Laurenczy, Hydrogen storage and delivery: immobilization of a highly active homogeneous catalyst for the decomposition of formic acid to hydrogen and carbon dioxide, *React. Kin. Catal. Lett.*, 2009, 98, 205-213 c./ Á. Zsigmond, R. Madacsi, F. Notheisz, E. Mernyák, F. Joó, Selective hydrogenations of steroids catalyzed by heterogenized Ru complexes, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 2006, 87(2), 297-304
- [3] S. Ahrland, J. Chatt, N. R. Davies, A. A. Williams, 54. The relative affinities of co-ordinating atoms for silver ion. Part I. Oxygen, sulphur, and selenium *Sten Ahrland, J. Chatt, N. R. Davies, A. A. Williams, J. Chem. Soc.*, 1958, 264-276
- [4] E. G. Kuntz, *CHEMTECH*, 1987, 17, 570-575
- [5] a./ P. J. Roman Junior, D. P. Paterniti, R. F. See, M. R. Churchill, J. D. Atwood, Synthesis, Properties, and Reactions of Monosulfonated Triphenylphosphine ($\text{PPh}_2(m\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{K}) = \text{TPPMS}$) Complexes of Iridium(I). Crystal and Molecular Structure of $[\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)_3]^+ [\text{PPh}_2(m\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)] \cdot \text{H}_2\text{O}$, *Organometallics*, 1997, 16(7), 1484-1490, b./ Á. Kathó, A. Cs. Bényei, F. Joó, M. Sági, Formation and solid state structures of highly crystalline guanidinium salts of sulfonated tertiary phosphanes, *Adv. Synth. Catal.*, 2002, 344(3-4), 278-282, c./ N. J. Burke, A. D. Burrows, M. F.

- Mahon, J. E. Warren, Hydrogen bond network structures based on sulfonated phosphine ligands: The effects of complex geometry, cation substituents and phosphine oxidation on guanidinium sulfonate sheet formation, *Inorg.Chim.Acta*, 2006, 359(11), 3497-3506, d./ P. B. Webb, M. F. Sellin, T. E. Kunene, S. Williamson, A. M. Z. Slawin, D. J. Cole-Hamilton, Continuous flow hydroformylation of alkenes in supercritical fluid-ionic liquid biphasic systems, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125(50), 15577-15588, e./ A. Karschin, W. Klaui, W. Peters, B. Spingler: High-Yield Synthesis and Crystal Structure Determination of Sodium Triphenylphosphane Monosulfonate (TPPMSNa)] *Eur J. Inorg. Chem.*, 2010, 2010(6), 942-946
- [6] H. Gulyás, J. Benet-Buchholz, E. C. Escudero-Adan, Z. Freixa, P. W. N. M. van Leeuwen, Ionic interaction as a powerful driving force for the formation of heterobidentate assembly ligands, *Eur. J. Chem-A*, 2007(12), 3424-3430
- [7] C. A. McAuliffe, in: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty (Eds.), *Comprehensive Coordination Chemistry*, vol. 2, Pergamon Press, New York, 1987, Chapter 14, pp. 1016-1017
- [8] a./ C. Larpent, H. Patin, Nucleophilic addition of water-soluble phosphines on activated olefines, *Tetrahedron*, 1988, 44(19), 6107-6118, b./ D. J. Darensbourg, F. Joó, Á. Kathó, J. N. White Stafford, A. Cs. 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-sulfonatophenyl)diphenylphosphonium salt *Inorg. Chem.*, 1994, 33(1), 175-177
- [9] F. Joó, *Aqueous Organometallic Catalysis (Catalysis by Metal Complexes)* Kluwer, Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 2001

- [10] F. Joó, J. Kovács, Á. Kathó, A. Cs. Bényei, T. Debuis, D. J. Darensbourg, Ligands for water-solubilizing organometallic compounds, *Inorg. Synth.*, 1998, 32, 1-8
- [11] F. Joó, J. Kovács, A. Cs. Bényei, Á. Kathó, Solution pH: A selectivity switch in aqueous organometallic catalysis hydrogenation of unsaturated aldehydes catalyzed by sulfonatophenylphosphane-Ru complexes, *Angew. Chem. Int. Edit.*, 37(7), 969-970
- [12] F. Joó, A. Cs. Bényei, Biphasic reduction of unsaturated aldehydes to unsaturated alcohols by ruthenium complex-catalyzed hydrogen transfer, *J. Organomet. Chem.*, 1989, 363, C19-C21
- [13] F. Joó, L. Nádasi, J. Elek, Homogeneous hydrogenation of aqueous hydrogen carbonate to formate under exceedingly mild conditions - a novel possibility of carbon dioxide activation, *Chem. Commun.*, 1999, 971-972
- [14] G. Papp, J. Csorba, G. Laurenczy, F. Joó, A Charge/Discharge Device for Chemical Hydrogen Storage and Generation, *Angew. Chem. Int. Edit.*, 2011, 123(44), 10433-10435
- [15] a./ R. Uma, C. Crévisy, R. Greé, Transposition of Allylic Alcohols into Carbonyl Compounds Mediated by Transition Metal Complexes, *Chem. Rev.*, 2003, 103(1), 27-52 b./ P. Lorenzo-Luis, A. Romerosa, M. Serrano-Ruiz, Catalytic Isomerization of Allylic Alcohols in Water, *ACS Catal.*, 2012, 2(6), 1079-1086 c./ J. G.-Álvarez, S. E. García-Garrido, P. Crochet, V. Cadierno, Metal-catalyzed isomerization of allylic and propargylic alcohols in aqueous media, *Current Topics in Catalysis*, 2012, 10, 35-56
- [16] A. Zoran, Y. Sasson, J. Blum, Catalytic double bond isomerization by polystyrene-anchored dichlorotris(triphenylphosphine)ruthenium, *J. Org. Chem.*, 1981, 46(2), 255-260

- [17] B. M. Trost, R. J. Kulawiec, Chemoselectivity in the Ruthenium-Catalyzed Isomerization of Allyl Alcohols, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115, 2027-2036
- [18] T. Campos-Malpartida, M. Fekete, F. Joó, Á. Kathó, A. Romerosa, M. Saoud, W. Wojtków, Redox isomerisation of allylic alcohols catalysed by water-soluble ruthenium complexes in aqueous systems, *J. Organomet. Chem.*, 2007, 693(3), 468-474
- [190] a./ B. R. James, E. Ochiai, G. I. Rempel, Ruthenium (II) halide dimethylsulphoxide complexes from hydrogenation reactions, *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters*, 1971, 7, 781-791 b./ I. P. Evans, A. Spencer, G. J. Wilkinson, Dichlorotetrakis(dimethyl sulphoxide)ruthenium(II) and its use as a source material for some new ruthenium(II) complexes, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1973, 204-209
- [20] R. C. Van der Drift, J. W. Sprengers, E. Bouwman, W. P. Mul, H. Kooijman, A. L. Spek, E. Drent, Ruthenium-catalyzed isomerization of allylic alcohols: Oxidation state determines resistance against diene inhibition, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2002, 8, 2147-2155
- [21] V. Cadierno, J. Francos, J. Gimeno, N. Nebra, Ruthenium-catalyzed reduction of allylic alcohols: An efficient isomerization/transfer hydrogenation tandem process, *Chem. Commun.*, 2007, 2536-2538
- [22] B. Fontal, A. Anzelotti, M. Reyes, F. Bellandi, T. Suarez, Catalytic activity of $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4$ in biphasic and homogeneous systems, *Catal. Lett.*, 1999, 59(2-4), 187-190
- [23] M. Brindell, G. Stochel, V. Bertolasi, R. Boaretto, S. Sostero, Photochemistry of *trans*- and *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ in Aqueous and Nonaqueous Solutions, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2007(16), 2353-2359
- [24] a./ E. Alessio, Synthesis and Reactivity of Ru-, Os-, Rh-, and Ir-Halide-Sulfoxide Complexes, *Chem. Rev.*, 2004, 104(9), 4203-4242, b./ H. A.

Hudali, J. V. Kingston, H. A. Tayim, Some transition-metal chelates with 8-amino-, 8-(diphenylphosphino)-, and 8-(diphenylarsino)quinoline bidentate ligands, *Inorg. Chem.*, 1979, 18 (5), 1391-1394, c./ G. A. Heath, A. J. Lindsay, T. A. Stephenson, The structural reformulation of $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{Me}_2\text{SO})_5]$, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1982, 2429-2432, d./ M. Calligaris, P. Faleschini, E. Alessio, Structure of tri-m-chlorochloropentakis(dimethyl sulfoxide-S)diruthenium(II), *Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications* (1993), C49(4), 663-666

[25] a./ T. Suarez, B. Fontal, M. Reyes, F. Bellandi, R. R. Contreras, E. Millan, P. Cancines, D. Paredes, Biphasic catalysis with $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})(\text{TPPMS})_3$, *Trans. Met. Chem.*, 2003, 28, 217-219, b./ T. Suarez, B. Fontal, M Reyes, F. Bellandi, R. R. Contreras, A. Bahsas, G. Leon, P. Cancines, B. Castillo, Catalytic hydrogenation of 1-hexene with $\text{RuCl}_2(\text{TPPMS})_3(\text{DMSO})$. Part I: Aqueous biphasic system, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 2004, 82(2), 317-324, c./ T. Suarez, B. Fontal, M. Reyes, F. Bellandi, R. R. Contreras, J. M. Ortega, G. Leon, P. Cancines, B. Castillo, Catalytic hydrogenation of 1-hexene with $\text{RuCl}_2(\text{TPPMS})_3(\text{DMSO})$ Part II: Ionic liquid biphasic system, *React. Kinet., Catal. Lett.*, 2004, 82(2), 325-331

[26] I. Rojas, F. Lopez-Linares, N. Valencia, C. Bianchini, Synthesis, characterization and aqueous-biphase catalysis of the ruthenium dimer $\text{Na}[\{\text{O}_3\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{C}-(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3\text{Ru}\}_2(\mu\text{-Cl})_3]$, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1999, 144(1), 1-6

[27] M. A. Bennett, Arene ruthenium(II) complexes formed by dehydrogenation of cyclohexadienes with ruthenium(III) trichloride, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1974, 233-241

[29] J. Díez, M. P. Gamasa, E. Lastra, A. García-Fernández, M. P. Tarazone, Transfer hydrogenation of ketones catalysed by new half-sandwich

ruthenium(II) complexes bearing the sulfonated phosphane (meta-sulfonatophenyl)diphenylphosphane potassium salt (TPPMS), *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2006, 2859-2864

[29] P. S. Hallman, T. A. Stephenson, G. Wilkinson, Tetrakis-(Triphenylphosphine)Dichloro-Ruthenium(II) and *Tris*(Triphenyl-phosphine)-Dichlororuthenium(II), *Inorg. Synth.*, 1970, 12, 237-240

[30] T Okano, M. Kaji, S. Isotani, J. Kiji, Novel regioselective hydrogenation of alkadienoic acids caused by the addition of water, *Tetrahedron Lett.*, 1992, 33(38), 5547-5550

[31] A. Iraqi, N. R. Fairfax, S. A. Preston, D. C. Cupertino, Derek J. Irvine, D. J. Cole-Hamilton, Reactions of $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_4]$ with mixed anhydrides of diphenylphosphinous and acrylic acids; structure of $[\text{RuCl}\{(\text{Ph}_2\text{PO})_2\text{H}\}(\text{PPh}_3)(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3)] \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1991, 1929-1938

[32] A. F. Borowski, D. J. Cole-Hamilton, G. Wilkinson, Water-soluble transition-metal phosphine complexes and their use in 2-phase catalytic reactions of olefins, *Nouv. J. Chim.*, 1978, 2(2), 137-144

[33] F. Joó, L. Somsák, M. T. Beck, Peculiar kinetics of hydrogenations catalyzed by chlorotris-(sulfonated triphenylphosphine)rhodium(i) in aqueous-solutions, *J. Mol. Catal.* 1984, 24(1), 71-75

[34] J. Heinen, M. S. Tupayachi, B. Driessen-Hölscher, Biphasic homogeneous hydrogenation of sorbic acid with water soluble ruthenium catalysts - aspects of mass transfer, *Catal. Today.*, 1999, 48(1-4), 273-278

[35] B. Driessen-Hölscher, J. Heinen, Selective two-phase-hydrogenation of sorbic acid with novel water soluble ruthenium complexes, *J. Organomet. Chem.*, 1998, 570(1), 141-146

- [36] E. Leitmannova, J. Stoch, L. Červený, Selective two-phase hydrogenation of sorbic acid using $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{sorbic acid})]^+$ catalyst, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 2006, 88(1), 11-17
- [37] D. J. Daigle, A. B. Pepperman, S. L. Vail, Synthesis of a monophosphorus analog of hexamethylenetetramine, *J. Heterocyclic Chem.*, 1974, 11(3), 407-408
- [38] D. J. Daigle, 1,3,5-Triaza-7-phosphatricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decane and derivatives, *InorgSynth* 1998, 32, 40-45
- [39] D. J. Darensbourg, J. C. Yarbrough, S. J. Lewis, 2-thia-1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane 2,2-dioxide PASO_2 . Comparative structural and reactivity investigation with the water-soluble phosphine ligand 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane (PTA), *Organometallics*, 2003, 22(10), 2050-2060
- [40] a./ J. Navech, R. Kraemer, J.-P. Majoral, Reactivity of phosphor(III)adamantanes and tricyclic analogs, *Tetrahedron Lett.*, 1980, 21, 1449-1452, b./ M. Benhammou, R. Kraemer, H. Germa, J.-P. Majoral, J. Navech, Study of the reactivity of some phosphorus(III) adamantanes, *Phosphorus Sulfur*, 1982, 14(1), 105-119
- [41] a./ V. I. Siele, Some reactions of 1,3,5-Triaza-7-phosphaadamantane and its 7-Oxide, *J. Heterocycl. Chem.*, 1977, 14(2), 337-339, b./ D. J. Daigle, A. B. Pepperman Jr., Chemical proof for the preferred nitrogen quarternization in 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane, *J. Heterocycl. Chem.*, 1975, 12(3), 579-580, c./ M. M. Abu-Omar, J. H. Espenson, Oxidations of ER_3 (E = P, As, or Sb) by hydrogen-peroxide - methylrhenium trioxide as catalyst, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117(1), 272-280
- [42] a./ D. J. Darensbourg, J. B. Robertson, D. L. Larkins, J. H. Reibenspies, Water-soluble organometallic compounds. 7. Further studies of 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane derivatives of group 10 metals, including metal carbonyls and hydrides, *Inorg. Chem.*, 1999, 38(10), 2473-2481, b./ K. J.

Fisher, E. C. Alyea, N. Shahnazarian, A P-31 NMR-study of the water-soluble derivatives of 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane (pta), *Phosphorus Sulfur*, 1990, 48(1-4) 37-40

[43] L Gonsalvi, M. Peruzzini, *Aqueous Phase Reactions Catalysed by Transition Metal Complexes of 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane (PTA)*, *Phosphorus Compounds: Advanced Tools in Catalysis and Material Sciences Book Series: Catalysis by Metal Complexes*, 2011, 37, 183-216

[44] D. J. Darensbourg, T.J. Decuir, J.H. Reibenspies, The use of 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane (PTA), a water-soluble, air stable ligand, in organometallic chemistry and catalysis, *Aqueous Organometallic Chemistry and Catalysis*, I. T Horváth, F. Joó eds, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1995, pp. 61-80

[45] A. Mena-Cruz, P. Lorenzo-Luis, A. Romerosa, M. Saoud, M.Serrano-Ruiz, Synthesis of the water soluble ligands dmPTA and dmoPTA and the complex $[\text{RuClCp}(\text{HdmPTA})(\text{PPh}_3)](\text{OSO}_2\text{CF}_3)$ (dmPTA = N'N''-dimethyl-1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane, dmoPTA = 3,7-dimethyl-1,3,7-triaza-5-phosphabicyclo[3.3.1]nonane, HdmoPTA = 3,7-H-3,7-dimethyl-1,3,7-triaza-5-phosphabicyclo[3.3.1]nonane), *Inorg. Chem.*, 1997, 46(15), 6120-6128

[46] J. M. Forward, R. J. Staples, C. W. Liu, J. P. Fackler, Luminescent tris(3-ethyl-1,5-diaza-3-azonia-7-phosphatricyclo [3.3.1.1(3,7)]-decane-P)gold(I) tetraiodide trihydrate, $[(\text{EtTPA})(3)\text{Au}]\text{I}\cdot 4.3\text{H}_2\text{O}$, *Acta Cryst.*, 1997, C53, 195-197

[47] F. P. Pruchnik, P. Smolenski, New rhodium(I) water-soluble complexes with 1-alkyl-1-azonia-3,5-diaza-7-phospha-adamantane iodides and their catalytic activity, *Appl. Organomet. Chem.*, 1999, 13(11), 829-836

[48] A. M. Kirillov, P. Smolenski, M. Haukka, M. F. C. Guedes da Silva, A. J. L. Pombeiro, Unprecedented metal-free $\text{Csp}^3\text{-Csp}^3$ bond cleavage:

switching from N-alkyl- to N-methyl-1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane, *Organometallics*, 1996, 28, 1683-1687

[49] J. M. Forward, R. J. Staples, J. P. Fackler Jr., Crystal structure of 1-n-butyl-iodo-1-azonia-3,5-diaza-7-phosphaadamantane iodide, (C₆H₁₂PN₃(CH₂)₄)I, *Z. Kristallogr.*, 1996, 211, 129-130

[50] E. Fluck, J. E. Förster, J. Weidlein, E. Hädicke, 1,3,5-Triaza-7-phosphaadamantane (monophospha-urotropine), *Z. Naturforsch.*, 1977, 32(5), 499-506

[51] E. García-Moreno, E. Cerrada, M. José Bolsa, A. Luquin, M. Laguna, Water-Soluble Phosphanes Derived from 1,3,5-Triaza-7-phosphaadamantane and Their Reactivity towards Gold(I) Complexes, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2013, 2013(12), 2020-2030

[52] D. A. Krogstad, G. S. Ellis, A. K. Gunderson, A. J. Hammrich, J. W. Rudolf, J. A. Halfen, Two new water-soluble derivatives of 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane (PTA): synthesis, characterization, X-ray analysis and solubility studies of 3,7-diformyl-1,3,7-triaza-5-phosphabicyclo[3.3.1]nonane and 1-pyridylmethyl-3,5-diaza-1-azonia-7-phosphatricyclo [3.3.1.1]decane bromide, *Polyhedron*, 2007, 26, 4093-4100

[53] S. Schafer, W. Frey, A. S. K. Hashmi, V. Cmrecki, A. Luquin, M. Laguna, Synthesis, characterization and solubility studies of four new highly water soluble 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane (PTA) salts and their gold(I) complexes, *Polyhedron*, 2010, 29(8), 1925-1932

[54] D. A. Krogstad, K. E. Gohmann, T. L. Sunderland, A. L. Geis, P. Bergamini, L. Marvelli, Vi. G. Young Jr., Preparation, spectroscopy, X-ray analysis, and water-solubility studies of the first bis-PTA (PTA=1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane) derivatives, *Inorg. Chim. Acta*, 2009, 362(9), 3049-3055

- [55] E. Fluck, H. J. Weissgraeber, 7-Methyl-1,3,5-triaza-7-phosphaadamantan-7-ium iodide. P-Methyl-phospha-urotropinium iodide, *Chemiker-Zeitung*, 1977, 101(6), 304-309
- [56] B. Assmann, K. Angermaier, M. Paul, J. Riede, H. Schmidbaur, Synthesis of 7-alkyl/aryl-1,3,5-triaza-7-phosphoniaadamantane cations and their reductive cleavage to novel N-methyl-P-alkyl/aryl[3.3.1]bicyclononane ligands, *Chemische Berichte*, 1995, 128(9), 891-900
- [57] X. Tang, B. Zhang, Z. He, R. Gao, Z. He, 1,3,5-Triaza-7-phosphaadamantane (PTA): A Practical and Versatile Nucleophilic Phosphine Organocatalyst, *Adv. Synth. Catal.*, 2007, 349, 2007-2019
- [58] S. Bolano, M. Rodriguez-Rocha, J. Bravo, J. Castro, E. Onate, M. Peruzzini, Reactivity of [TpRuCl(PTA)(PPh₃)] with Alkynes and Propargylic Alcohols: Occurrence of Structurally Related Cationic vs Neutral Allenylidene Complexes with the Ruthenium Hydrotris(pyrazolyl)borate Moiety, *Organometallics*, 2009, 28(20), 6020-6030.
- [59] G. W. Wong, J. L. Harkreader, C. A. Mebi, B. J. Frost Synthesis and coordination chemistry of a novel bidentate phosphine: 6-(diphenylphosphino)-1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane (PTA-PPh₂), *Inorg. Chem.*, 2006, 45, 6748-6755
- [60] D. J. Darensbourg, C. G. Ortiz, J. W. Kamplain, A new water-soluble phosphine derived from 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane (PTA), 3,7-diacetyl-1,3,7-triaza-5 phosphabicyclo[3.3.1]nonane. Structural, bonding, and solubility properties, *Organometallics*, 2004, 23, 1747-1754
- [61] D. J. Daigle, A. W. Frank, Triacidic salts of tris(aminomethyl)phosphines and their oxides, *Phosphorus Sulphur*, 1980, 10(2), 255-259

- [62] R. Huang, B.J. Frost, Development of a series of $P(CH_2N=CHR)_3$ and trisubstituted 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane Ligands, *Inorg. Chem.*, 2007, 46(26), 10962-10964
- [63] a./A. D. Phillips, L. Gonsalvi, A. Romerosa, F. Vizza, M. Peruzzini, Coordination chemistry of 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane (PTA) Transition metal complexes and related catalytic, medicinal and photoluminescent applications, *Coord. Chem. Rev.*, 2004, 248, 955-993, b./J. Bravo, S. Bolano, L. Gonsalvi, M. Peruzzini, Coordination chemistry of 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane (PTA) and derivatives. Part II. The quest for tailored ligands, complexes and related applications, *Coord. Chem. Rev.*, 2010, 254, 555-607
- [64] M. Y. Darensbourg, D. Daigle, Synthesis and spectral properties of metal-carbonyl derivatives of tetrabasic, nonchelating phosphatriazaadamantane ligand, *Inorg. Chem.*, 1975, 14(5), 1217-1218
- [65] B. J. Frost, C. M. Bautista, R. Huang, J. Shearer, Manganese complexes of 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane (PTA): The first nitrogen-bound transition-metal complex of PTA, *Inorg. Chem.*, 2006, 45(9), 3481-3483
- [66] F. Mohr, L. R. Falvello, M. Laguna, A Silver(I) Coordination Polymer Containing Tridentate N- and P-Coordinating 1,3,5-Triaza-7-phosphaadamantane (PTA) Ligands, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2006, 2006(16), 3152-3154
- [67] A. Lis, M. F. C. G. da Silva, A. M. Kirillov, P. Smolenski, A. J. L. Pombeiro, Design of Silver(I)-PTA Coordination Polymers through Controlled N,P-Coordination of 1,3,5-Triaza-7-phosphaadamantane (PTA) with Arylcarboxylates, *Crystal Growth & Design*, 2010, 10(12) 5244-5253
- [68] C. Lidrissi, A. Romerosa, M. Saoud, M. Serrano-Ruiz, L. Gonsalvi, M. Peruzzini, Stable, water-soluble pta-based Ru-Ag organometallic polymers, *Angew. Chem. Int. Edit.*, 2005, 44(17), 2568-2572

- [69] a./ 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 2-phase solvent system using a 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane complex of ruthenium, *Inorg. Chem.*, 1994, 33(2), 200-208, b./ 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*, 1992, 11(6), 1990-1992
- [70] W.-C. Lee, B. J. Frost, Aqueous and biphasic nitrile hydration catalyzed by a recyclable Ru(II) complex under atmospheric conditions, *Green Chem.*, 2012, 14(1), 62-66
- [71] J. Kovács, F. Joó, A. Cs. Bényei, G. Laurenczy, Reactions of $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ with water-soluble tertiary phosphines, *Dalton Trans.*, 2004, (15) 2336-2340
- [72] C. A. Mebi, B. J. Frost, Isomerization of trans- $[\text{Ru}(\text{PTA})_4\text{Cl}_2]$ to cis- $[\text{Ru}(\text{PTA})_4\text{Cl}_2]$ in water and organic solvent: Revisiting the chemistry of $[\text{Ru}(\text{PTA})_4\text{Cl}_2]$, *Inorg. Chem.*, 2007, 46(17), 7115-7120
- [73] R. Girotti, A. Romerosa, S. Manas, M. Serrano-Ruiz, R. N. Perutz, Visible-Light Photoisomerization and Photoaquation of trans- $[\text{Ru}(1,3,5\text{-triaza-7-phosphaadamantane})_4\text{Cl}_2]$ in Organic Solvent and Water, *Inorg. Chem.*, 2009, 48(8), 3692-3698
- [74] R. Girotti, A. Romerosa, S. Mañas, M. Serrano-Ruiz, R. Perutz, Photoaquation of cis- $[\text{RuCl}_2(\text{mPTA})_4](\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$ in water (mPTA = N-methyl-1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane) *Dalton Trans.*, 2011, 40(4), 828-836
- [75] P. Smoleński, F. P. Pruchnik, Z. Ciunik, T. Lis, New Rhodium(III) and Ruthenium(II) Water-Soluble Complexes with 3,5-Diaza-1-methyl-1-azonia-7-phosphatrimethyldecane, *Inorg. Chem.*, 2003, 42(10), 3318-3322

- [76] Horváth H. Henrietta, Doktori (PhD) értekezés, Debreceni Egyetem 2009
- [77] C. S. Allardyce, P. J. Dyson, D. J. Ellis, S. L. Heath, [Ru(η^6 -p-cymene)Cl₂(pta)] (pta=1,3,5-triaza-7-phosphatricyclo[3.3.1.1]decane): a water soluble compound that exhibits pH dependent DNA binding providing selectivity for diseased cells, *Chem. Commun.*, 2001,15, 1396-1397
- [78] H. Horváth, G. Laurenczy, Á. Kathó, Water-soluble (η^6 -arene)ruthenium(II)-phosphine complexes and their catalytic activity in the hydrogenation of bicarbonate in aqueous solution, *J. Organomet. Chem.*, 2004, 689(6), 1036-1045
- [79] V. Cadierno, J. Francos, J. Gimeno, Selective ruthenium-catalyzed hydration of nitriles to amides in pure aqueous medium under neutral conditions, *Chem.-A Eur. J.*, 2008, 14(22), 6601-6605
- [80] P. Servin, R. Laurent, L. Gonsalvi, M. Tristany, M. Peruzzini, J. P. Majoral, A. M- Caminade, Grafting of water-soluble phosphines to dendrimers and their use in catalysis: positive dendritic effects in aqueous media, *Dalton Trans.*, 2009 (23), 4432-4434
- [81] B. Gonzalez, P. Lorenzo-Luis, M. Serrano-Ruiz, É Papp, M. Fekete, K. Csépké, K. Ösz, Á. Kathó, F. Joó, A. Romerosa, Catalysis of redox isomerization of allylic alcohols by [RuClCp(mPTA)₂](OSO₂CF₃)₂ and [RuCp(mPTA)₂(OH₂- κ O)](OSO₂CF₃)₃(H₂O)(C₄H₁₀O)(0.5) Unusual influence of the pH and interaction of phosphate with catalyst on the reaction rate, *J. Mol. Catal-A.*, 2010, 326(1-2), 15-20
- [82] L. Menéndez-Rodríguez, P. Crochet, V. Cadierno., Catalytic isomerization of allylic alcohols promoted by complexes [RuCl₂(η^6 -arene)(PTA-Me)] under homogeneous conditions and supported on Montmorillonite K-10, *J. Mol. Catal-A.*, 2013, 366, 390-399

- [83] D. N. Akbayeva, L. Gonsalvi, W. Oberhauser, M. Peruzzini, F. Vizza, P. Brüggeller, A. Romerosa, A. Bergamo, Synthesis, catalytic properties and biological activity of new water soluble ruthenium cyclopentadienyl PTA complexes $[(C_5R_5)RuCl(PTA)_2]$ (R = H, Me; PTA = 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane), Chem. Commun., 2003(2), 264-265
- [84] a./SIR92 - A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, Completion and refinement of crystal structures with SIR92, J. Appl. Crystallogr., 26, 343-350 (1993) b./ SHELX97 [Includes SHELXS97, SHELXL97, CIFTAB and SHELXA] - Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2). G. M. Sheldrick, Institut für Anorganische Chemie der Universität, Tammanstrasse 4, D-3400 Göttingen, Germany, 1998. c./ L.J. Farrugia, WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography, J. Appl. Cryst., 32, 837-838 (1999)
- [85] K. Ösz, G. Lente, Cs. Kállay, New protonation microequilibrium treatment in the case of some amino acid and peptide derivatives containing a bis(imidazolyl)methyl group, J. Phys. Chem. B., 2005, 109(2), 1039-1047
- [86] 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. 1993, 84(2), 157-163
- [87] K. H. Jogun, J. J. Stezowski, E. Fluck, Molecular-Structure Of 7-Methyl-1,3,5-Triaza-7-Phosphaadamantane-7-Ium-Tetrafluoroborate-Preparation And Characterization Of 7-Methyl-1,3,5-Triaza-7-Phospha-Tricyclo[3,3,2,1,3,7]-Undecan-7-Ium-Iodide, Zeitschrift Für Naturforschung Section B-A, Journal Of Chemical Sciences, 1978, 33(11) 1257-1262
- [88]. M.C. Gimeno, A. Laguna, Silver and Gold a Comprehensive Coordination Chemistry II, 2003, 6, 911-1145

- [89] P. L. Olson, D. R. Whitcomb, M. Rajeswaran, T. N. Blanton, B. J. Stwertka, The Simple Yet Elusive Crystal Structure of Silver Acetate and the Role of the Ag Ag Bond in the Formation of Silver Nanoparticles during the Thermally Induced Reduction of Silver Carboxylates, *Chem. Mater.* 2006, 18, 1667-1674
- [90] B. González, P. Lorenzo-Luis, P. Gilia, A. Romerosa, M. Serrano-Ruiz, Behaviour of $[\text{RuClCp}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$ in water vs. the pH: Synthesis and characterisation of $[\text{RuCpX}(\text{mPTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_n$, X = (H₂O-κO, DMSO-κS, n = 3; OH-κO, n = 2) (mPTA = N-methyl-1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane), *J. Organomet. Chem.*, 2009, 694(13) 2029-2036
- [91] A. Romerosa, M. Saoud, T. Campos-Malpartida, C. Lidrissi, M. Serrano-Ruiz, M. Peruzzini, J. A. Garrido, F. García-Maroto, DNA interactions mediated by cyclopentadienidoruthenium(II) complexes containing water-soluble phosphanes, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2007, 2007(18) 2803-2812
- [92] D. N. Akbayeva, S. Moneti, M. Peruzzini, L. Gonsalvi, A. Ienco, F. Vizza, On the protonation of ruthenium-PTA complexes in water. X-ray crystal structure of $[\text{RuCl}_4(\text{PTAH})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (PTA = 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane), *Comptes Rendus Chimie*, 2005, 8,(9-10), 1491-1496
- [93] E. Alessio, G. Mestroni, G. Nardin, W. M. Attia, M. Calligaris, G. Sava, S. Zorzet, Cis- and trans-dihalotetrakis(dimethyl sulf-oxide)ruthenium(II) complexes ($[\text{RuX}_2(\text{DMSO})_4]$, X = Cl, Br): synthesis, structure, and antitumor activity, *Inorg. Chem.*, 1988, 27(23), 4099-4106
- [94] J. A. Statler, G. Wilkinson, M. Thornton-Pett, M. B. Hursthouse, Alkyl, Hydrido-, and Related Compounds of Ruthenium(II) with Trimethylphosphine. X-Ray Crystal Structures of Hydrido(tetrahydroborato-*HH'*)tris(trimethylphosphine)ruthenium(II), Tri-μ-chloro- *bis*[tris(trimethylphosphine)-ruthenium(II)] Tetrafluoroborate, and *Bis*[cis-methyl-

tetrakis(trimethylphosphine)ruthenio]mercury(II) Tetrahydrofuran(1 / 1), J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1984, 1731-1738

[95] K. H. Jogun, J. J. Stezowska, E. Fluckbc, J. Weidleinb, Molecular Structure Of P-Substituted 1,3,5-Triaza-7-Phosphaadamantanes: Vibration Spectra And Crystal Structure Analyses, Phosporus Sulphur, 1978, 4(3) 199-204

8. PUBLIKÁCIÓS LISTA

A témához kapcsolódó közlemények/Papers related to the dissertation:

[1] **A. Udvardy, Á. Kathó,**

Hydrogenation of sorbic acid in mono- and biphasic systems catalyzed by Rh(I)- phosphine complexes, *React. Kinet. Catal. Let.* 95 (2008) 81-87

[2] **A. Udvardy, A. Cs. Bényei, Á. Kathó,**

The dual role of *cis*-[RuCl₂(dms_o)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

[3] **A. Udvardy, P. Juhász, A. Cs. Bényei, 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

A témához szorosan nem kapcsolódó közlemény

[1] **K. Voronova, M. Purgel, A. Udvardy, A. Cs. Bényei, Á. Kathó, F. Joó,**

Hydrogenation and redox isomerization of allylic alcohols catalysed by a new water-soluble Pd-salan complex (*Organometallics*, közlésre elfogadva, <http://dx.doi.org/10.1021/om400555u>)

Az értekezéshez nem kapcsolódó közlemények:

[1] **S. Berényi, Zs. Gyulai, A. Udvardy, A. Sipos,**

One-pot *N*-dealkylation and acid-catalyzed rearrangement of morphinans into aporphines, *Tetrahedron Lett.*, 51, (2010) 1196-1198

[2] **A. Udvardy, Zs. Gyulai, A. Sipos**

Extensive study of the autooxidation products of apomorphine and its pharmacologically active derivatives, *J. Mol. Struct.* 1002 (2011) 37-44

[3] **Zs. Gyulai, A. Udvardy, A. Cs. Bényei, J. Fichna, K. Gach, M. Storr, G. Tóth, S. Antus, S. Berényi, A. Janecka, A. Sipos**

Synthesis and Opioid Activity of Novel 6-ketolevorphanol Derivatives
Med. Chem. 9 (2013) 1-10

[4] **A. Sipos, A. Udvardy, A. Cs. Bényei, S. Berényi,**

The first synthesis of 3-deoxyoripavine and its utilization in the preparation of 10-deoxyaporphines and cyprodime, *C. Eur. J. Chem.*, 11(8), (2013) 1278-1285

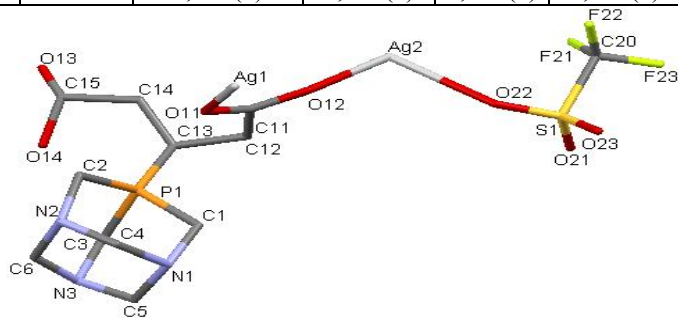
[5] **A. Udvardy, A. Sipos,**

Salutaridine and its derivatives as thebaine-equivalents in the synthesis of aporphines, *C. Eur. J. Chem.* (közlésre elfogadva, Ms. No. CEJC-D-13-00059R2)

9. Mellékletek:

M1. táblázat: A pta és foszfóniumsóinak legfontosabb kötőszögei és távolságai

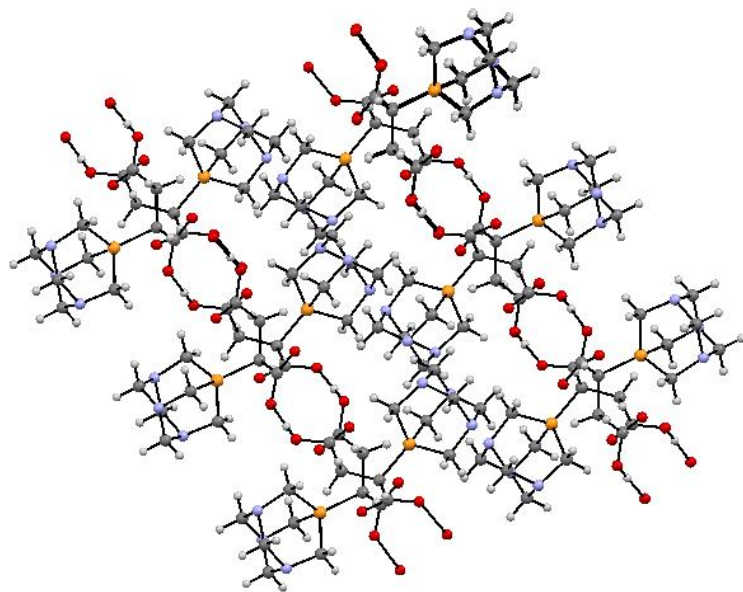
	pta [50]	P-metil-pta [87]	P-propilát -pta [57]	pta-Bor	pta-Glut	[Ag-(pta-Glut)](CF ₃ SO ₃)		
kötőszögek (°):								
C2-P-C3	96,06(0)	103,2	102,5(9)	104,0(1)	103,27(12)	105,6(14)	N2-Ag1-O11	115,9(8)
C1-P-C3	96,06(0)	101,8	100,14(9)	101,9(4)	101,00(12)	97,4(13)	N3-Ag1-O11	122,6(8)
C1-P-C2	96,06(0)	101,5	99,60(9)	101,4(4)	100,40(12)	102,7(13)	N3-Ag1-N2	119,6(8)
C13-P-C1		115,9	121,26(9)	113,9(4)	120,53(11)	111,7(14)	O12-Ag2-O13	100,3(8)
C13-P-C2		115,0	105,91(9)	112,7(4)	107,43(11)	125,0(2)		
C13-P-C3		117,3	121,20(9)	123,5(4)	120,73(11)	110,7(17)		
kötőtávolságok(Å)								
C1-P	1,856(5)	1,812(3)	1,832(2)	1,813(9)	1,827(2)	1,790(3)	Ag2-Ag2	2,857(5)
C2-P	1,856(4)	1,812(3)	1,831(2)	1,802(9)	1,825(3)	1,704(19)	Ag1-N2	2,405(3)
C3-P	1,856(5)	1,809(2)	1,824(4)	1,832(8)	1,820(2)	1,820(2)	Ag1-N3	2,338(19)
C13-P		1,772(2)	1,807(2)	1,812(8)	1,823(2)	1,805(3)	Ag2-O22	2,712(3)
							Ag2-O12	2,371(2)
							Ag2-O13	2,142(19)
							Ag2-O14	2,222(15)



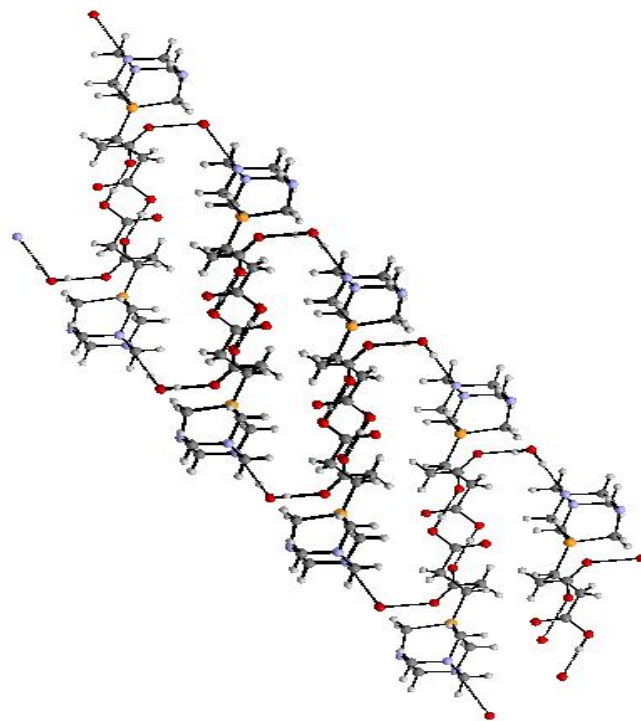
M2. táblázat: A foszfóniumsók legfontosabb röntgenszerkezeti adatai

vegyület	pta-Bor	(pta-Glut)×H ₂ O	[Ag-(pta-Glut)](CF ₃ SO ₃)
Összegképlet	C₁₀H₁₆N₃O₄P	C₁₁H₂₀N₃O₅P	C₁₂H₂₂Ag₂F₃N₃O₇Ps
Molekulatömeg (g/mol)	273,23	305,27	656,1
Kristályosztály, tércsoport	ortorombos P/21/c	monoklin P/21/c	monoklin P/21/n
a/b/c (Å)	10,1330(10),12,823(4), 18,114(7)	6,9540(10), 27,4960(10), 7,7470(10)	13,595(16), 10,035(9) 14,55(2)
α° β° γ°	90,90,90	90,90,90	90, 103,09(2), 90
V/Å ³	2353(12)	1384,1(3)	1934(4)
Z	8	4	4
D _{calc} /Mg m ⁻³	1,542	1,465	2,254
μ(Mo-K _α)/mm ⁻¹	0,246	0,223	2,287
szín / morfológia	színtelen, prizma	színtelen, blokk	színtelen, blokk
Kristály méret	0,32 x 0,21 x 0,10	0,4 x 0,35 x 0,12	0,35 x 0,35 x 0,23
T/K	293(2)	293(2)	293(2)
R _{int}	0,0915	0,016	0,0314
Reflexiók száma	2192	3126	4243
Egyedi reflexiók, ahol: I > 2σ(I)	1256	2038	2677
Finomított paraméterek száma	168	190	262
R[F ² > 2σ(F ²)]	0,098	0,042	0,245
wR(F ²)	0,2465	0,1147	0,5399
GOF	1,079	1,025	2,026

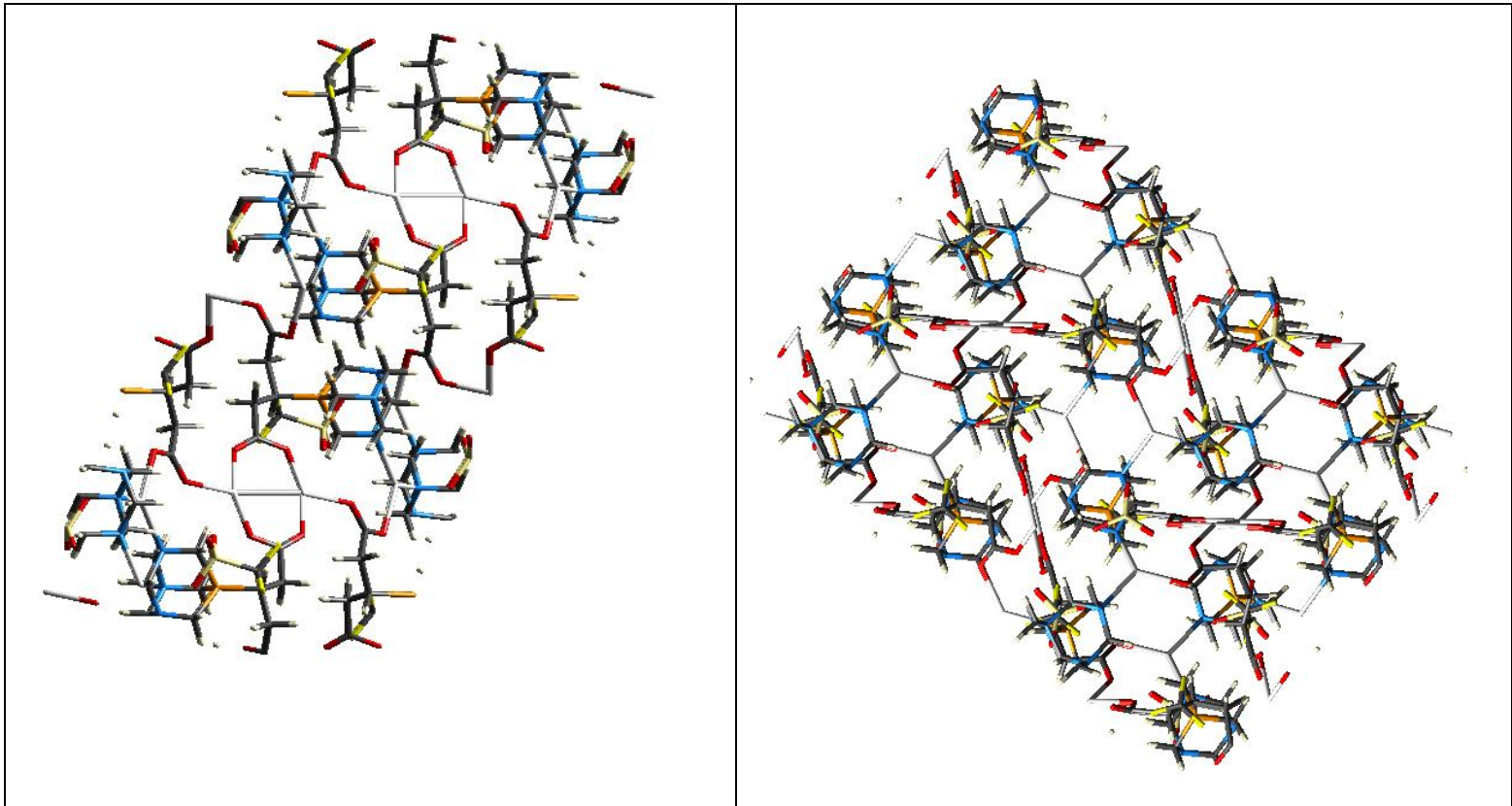
M3. ábra: A pta maleinsavval képzett foszfóniumsójának hosszútávú elrendeződése



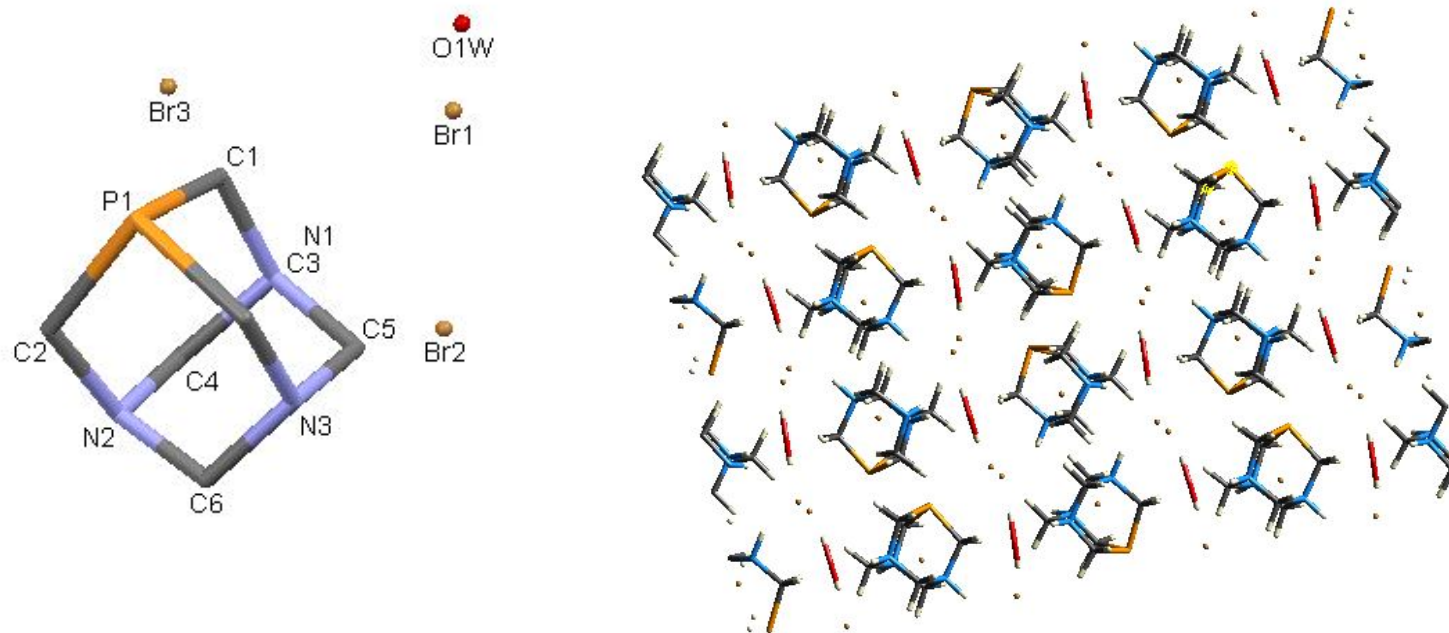
M4. ábra: A pta glutakonsavval képzett foszfóniumsójának hosszútávú elrendeződése



M5. ábra: Az [Ag-(pta-Glut)](CF₃SO₃) szervetlen polimer hosszútávú elrendeződése



M6. ábra: A (pta-H₃)Br₃ szerkezete és hosszútávú elrendeződése.

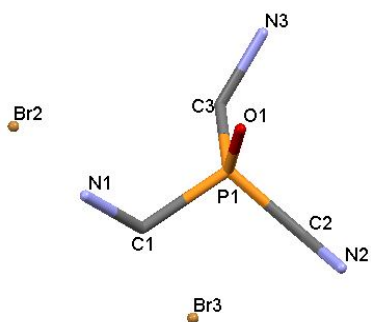


M7. táblázat: A pta, a $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{pta-H}^*)_2]^{2+}$ komplexben kötött **pta-H*** és a $(\text{pta-H}_3)\text{Br}_3$ kötéstávolságai (Å) és -szögei(°)

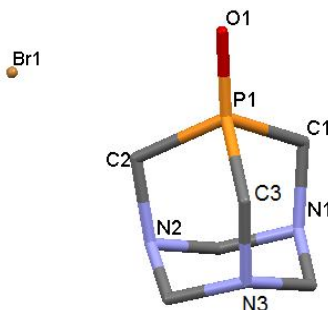
	pta [50]	pta-H*	(pta-H ₃)Br ₃		pta[50]	pta-H*	(pta-H ₃)Br ₃
kötéstávolságok(Å)				kötésszögek(°)			
P1-C1	1,856(5)	1,841(7)	1,851(16)	C1-P1-C2	96,06(0)	98,03(4)	95,25(7)
P1-C2	1,856(4)	1,841(7)	1,823(14)	C1-P1-C3	96,06(0)	97,49(4)	98,19(7)
P1-C3	1,856(5)	1,860(7)	1,832(15)	C2-P1-C3	96,06(0)	97,53(4)	97,03(7)
N1-C1	1,4607(6)	1,471(9)	1,504(19)	C1-N1-C5	111,06(0)	111,4(6)	110,41(12)
N1-C4	1,4651(3)	1,410(11)	1,517(2)	C1-N1-C4	110,86(0)	113,7(6)	110,39(11)
N1-C5	1,4627(4)	1,462(10)	1,568(2)	C5-N1-C4	108,30(0)	111,1(6)	109,23(11)
N2-C2	1,4607(6)	1,489(9)	1,500(2)	C2-N2-C4	111,06	110,0(6)	112,79(12)
N2-C4	1,4651(4)	1,453(10)	1,483(18)	C4-N2-C6	110,86	112,3(6)	109,49(1)
N2-C6	1,4627(4)	1,419(11)	1,529(16)	C6-N2-C2	108,30	112,2(6)	111,28(11)
N3-C3	1,4607(6)	1,512(11)	1,449(2)	C3-N3-C5	111,06	111,1(6)	114,18(11)
N3-C5	1,4627(3)	1,516(11)	1,474(19)	C3-N3-C6	110,86	112,9(6)	113,21(3)
N3-C6	1,4651(4)	1,499(8)	1,529(16)	C5-N3-C6	108,30	108,9(6)	107,01(11)
N1-Br2	-	-	3,288(1)				
N2-Br2	-	-	3,350(1)				

M8. Táblázat: A $\{O=P(CH_2NH_3)_3\}Br_3$ kötőszögei (Å) és távolságai (°)

	P(CH ₂ NH-R) ₃ [62]	{P(CH ₂ NH ₃) ₃ }Br ₃	ptaO [95]
kötéstávolságok(Å)			
P1-C1	1,851(3)	1,807(8)	1,814(1)
P1-C2	1,856(3)	1,807(8)	1,819(9)
P1-C3	1,863(3)	1,807(8)	1,819(9)
P1-O1	-	1,493(11)	1,476(1)
C1-N1	1,459(3)	1,465(12)	1,472(9)
C2-N2	1,465(3)	1,465(12)	1,473(1)
C3-N3	1,466(3)	1,465(12)	1,473(1)
N1-Br1		3,323	
N2-Br1		3,387	
N3-Br1		3,3142	
kötőszögek(°)			
O1-P1-C1		113,4(3)	118,20
O1-P1-C2		113,4(3)	117,34
O1-P1-C3		113,4(3)	117,34
P1-C1-N1	107,47(17)	111,0(6)	
P1-C2-N2	112,41(17)	111,0(6)	
P2-C3-N3	110,00(18)	111,0(6)	
C1-P1-C2	97,88(12)	105,3(4)	100,26
C2-P1-C3	100,41(13)	105,3(4)	100,14
C1-P1-C3	98,02(12)	105,3(4)	100,26



A $\{O=P(CH_2NH_3)_3\}Br_3$ szerkezete

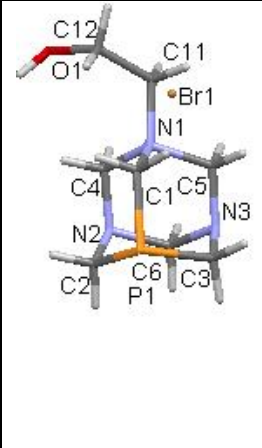
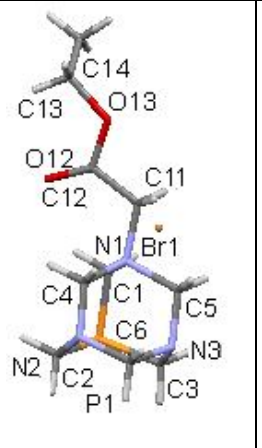
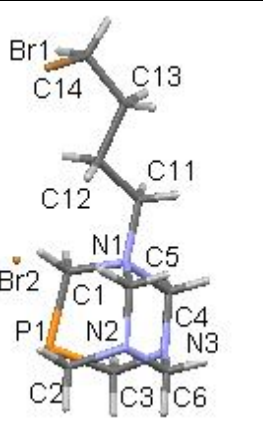


A ptaO szerkezete

M9. táblázat: A (pta-H₃)Br₃ és a {O=P(CH₂NH₃)₃}Br₃ legfontosabb röntgenszerkezeti adatai

vegyület	(pta-H ₃)Br ₃ ×H ₂ O	{O=P(CH ₂ NH ₃) ₃ }Br ₃
Összegképlet	C₆H₁₇Br₃N₃OP	C₃H₁₅Br₃N₃OP
Molekulatömeg (g / mol)	417,93	379,88
Kristály osztály, tércsoport	Ortorombos P/21/c	Trigonális R3/c
a / b / c (Å)	9,626(5), 9,922(5), 13,761(5)	13,724(5), 13,724(5), 10,164(4)
α / ° β / ° γ / °	90, 90, 90	90, 90, 120
V / Å ³	1314,3(11)	1658, 0(10)
Z	4	6
D _{calc} / Mg m ⁻³	2,112	2,283
μ(Mo-K _α) / mm ⁻¹	9,307	11,054
szín / morfológia	sárga, prizma	színtelen, blokk
Kristály méret	0,35 x 0,25 x 0,2	0,3 x 0,2 x 0,15
T / K	293(2)	293(2)
R _{int}	0,047	0,0501
Reflexiók száma	1288	1127
Egyedi reflexiók, ahol: I > 2σ(I)	1227	566
Finomított paraméterek száma	133	35
R[F ² > 2σ(F ²)]	0,054	0,0413
wR(F ²)	0,1327	0,1001
GOF	1,274	1,141

M10. táblázat: A (pta-R)Br vegyületek kötéstávolságai (Å) és -szögei(°)

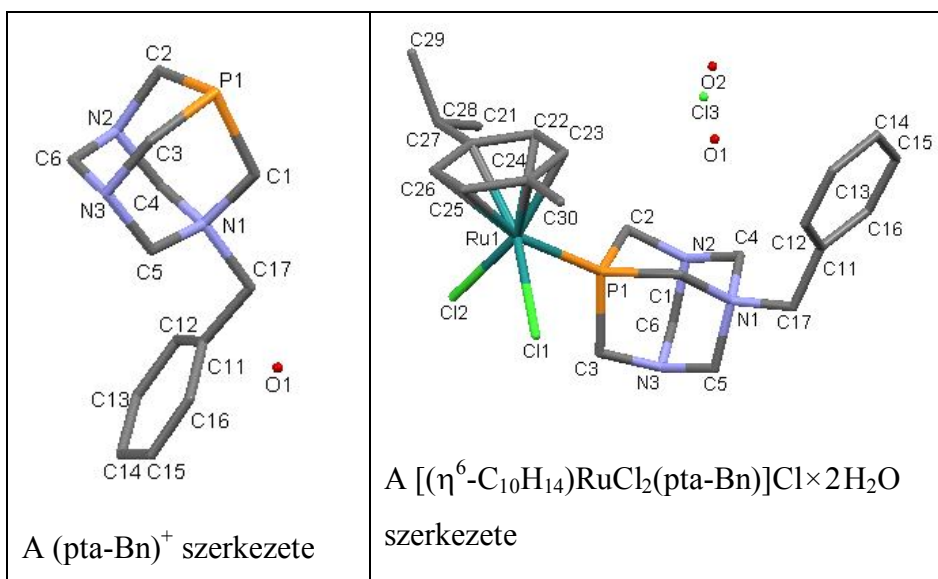
				
kötéstávolságok(Å)			E-1	E-2
P1-C1	1,829(9)	1,804(12)	1,855(11)	1,84(3)
P1-C2	1,841(9)	1,845(12)	1,849(12)	1,86(2)
P1-C3	1,861(10)	1,834(13)	1,827(11)	1,802(3)
N1-C1	1,528(10)	1,512(12)	1,507(11)	1,45(3)
N1-C5	1,565(10)	1,563(14)	1,534(11)	1,62(2)
N1-C4	1,546(10)	1,535(13)	1,501(11)	1,50(2)
N1-C11	1,520(10)	1,519(15)	1,513(12)	1,49(3)
C11-C12	1,509(13)	1,491(16)	1,511(13)	1,54(3)
N2-C2	1,457(11)	1,492(16)	1,444(12)	1,445(17)
N2-C4	1,417(11)	1,430(16)	1,430(12)	1,47(2)
N2-C6	1,474(10)	1,447(15)	1,463(12)	1,38(3)
O1-C12	1,416(11)			
Br1-C14			1,945(9)	1,90(2)
kötésszögek(°)				
P1-C1-N1	114,3(5)	115,0(8)	112,9(6)	113,7(15)
C1-P1-C2	96,2(4)	96,3(5)	95,9(4)	99,4(10)
C1-P1-C3	96,5(4)	97,2(6)	97,5(4)	96,1(11)
C2-P1-C3	96,0(5)	97,2(7)	96,3(5)	96,3(12)
C4-N1-C11	105,9(5)	105,4(8)	107,8(7)	111,6(18)
C5-N1-C11	111,9(6)	112,4(8)	109,8(7)	111(2)
C1-N1-C11	112,7(6)	111,5(9)	109,8(7)	107,0(18)
C1-N1-C4	110,5(6)	109,8(6)	110,7(4)	109,2(17)
C1-N1-C5	109,3(6)	109,6(8)	111,1(7)	111,9(18)
C4-N1-C5	106,4(6)	107,9(8)	108,9(7)	106,3(18)
N1-C11-C12	116,4(8)	115,0(9)	117,7(8)	113(2)

M11. táblázat: A (pta-R)Br vegyületek legfontosabb röntgenszerkezeti adatai

vegyület	{pta-(OH-etil)}Br	{pta-(etilacetáto)}Br	(4-bromobutil-pta)Br enantiomorf-1 (E-1)	(4-bromobutil-pta)Br enantiomorf-2 (E-2)
Összegképlet	C₈H₁₇BrN₃OP	C₁₀H₁₉BrN₃O₂P	C₁₀H₂₀Br₂N₃P	C₁₀H₂₀Br₂N₃P
Molekulatömeg (g/mol)	282,13	324,16	373,08	373,08
Kristály osztály,	Monoklin P1 21/n	Ortorombos P21/21/21	Ortorombos P21/21/21	Ortorombos P21/21/21
a / b / c (Å)	6,9392(10), 10,3925(10), 15,5617(10)	8,698(2), 11,8470(10), 13,7120(10)	7,9972(10), 10,5483(10) 16,3981(10)	7,9890(10), 10,5330(10) 16,3840(10)
α / ° β / ° γ / °	90, 90,097(10), 90	90, 90, 90	90, 90, 90	90, 90, 90
V / Å ³	1120,6(2)	1413,0(4)	1383,3 (2)	1378,7(2)
Z	4	4	4	4
D _{calc} / Mg m ⁻³	1,672	1,524	1,971	1,797
μ (Mo-K _{α}) / mm ⁻¹	3,785	3,018	5,9656	5,976
szín / morfológia	színtelen, prizma	színtelen, lemezes	színtelen, prizma	színtelen, prizma
Kristály méret	0,3 x 0,23 x 0,1	0,35 x 0,3 x 12	0,25 x 0,2 x 17	0,32 x 0,52 x 0,08
T / K	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)
R _{int}	0,0184	0,0722	0,0445	0,24
Reflexiók száma	2280	3092	3807	4535
Egyedi reflexiók, ahol... ..I > 2 σ (I)	1181	1898	1473	711
F. paraméterek száma	130	155	145	145
R[F ² > 2 σ (F ²)]	0,0757	0,0875	0,055	0,0997
wR(F ²)	0,196	0,2425	0,1342	0,1966
GOF	0,953	1,067	0,923	0,983

M12. táblázat: Vizes, illetve metanolos oldatból kristályosított (pta-Bn) származékok legfontosabb kötőszögei (°) és távolságai (Å)

	(pta-Bn)Cl×H ₂ O	(pta-Bn)Cl×CH ₃ OH
kötéstávolságok(Å)		
P1-C1	1,868(13)	1,8577(13)
P1-C2	1,788(13)	1,8629(13)
P1-C3	1,828(14)	1,8586(14)
N1-C1	1,483(15)	1,5126(15)
N1-C4	1,538(15)	1,5451(15)
N1-C5	1,559(14)	1,5433(14)
N1-C17	1,587(15)	1,5195(15)
C17-C11	1,496(19)	1,5038(16)
kötőszögek(°)		
P1-C1-N1	115,7(11)	114,2(1)
C1-P1-C2	96,53(7)	96,41(6)
C1-P1-C3	94,96(6)	96,67(5)
C2-P1-C3	99,46(7)	95,44(6)
C4-N1-C17	112,8(13)	111,50(9)
C5-N1-C17	111,1(12)	111,38(8)
C1-N1-C17	106,1(12)	111,5(1)
C1-N1-C4	110,2(13)	110,43(9)
C1-N1-C5	108,0(13)	106,16(8)
C4-N1-C5	108,5(11)	107,26(9)
N1-C17-C11	109,85(11)	115,29



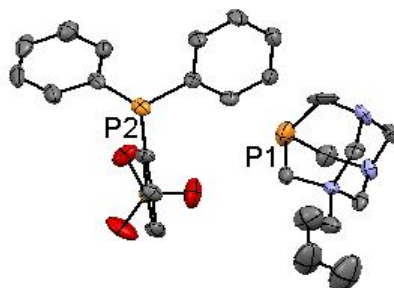
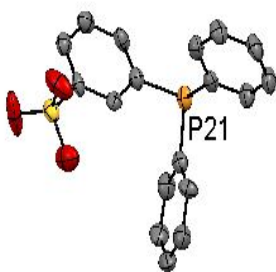
M13. táblázat: A (pta-Bn)Cl×H₂O, (pta-Bn)Cl×CH₃OH és a [(η⁶-C₁₀H₁₄)RuCl(pta-Bn)]Cl×2H₂O legfontosabb röntgenszerkezeti adatai

vegyület.	(pta-Bn)Cl×H ₂ O	(pta-Bn)Cl×CH ₃ OH	[(η ⁶ -C ₁₀ H ₁₄)RuCl(pta-Bn)]Cl×2H ₂ O
Összegképlet	C₁₃H₂₁ClN₃OP	C₁₄H₂₃ClN₃OP	C₂₃H₃₇Cl₃N₃O₂PRu
Molekulatömeg (g / mol ¹)	301,75	315,77	625,95
Kristály osztály,	Triklin P-1 (No. 2)	Monoklin P21/n (No. 14)	Monoklin P21/c (No. 14)
a / b / c (Å)	6,854(4), 10,294(6), 11,030(6)	8,2864(17), 11,283(2), 16,762(3)	10,6944(10), 10,0645(10), 25,50488(10)
α / ° β / ° γ / °	68,65(2), 78,73(2), 89,00(3)	90, 97,08(1), 90	90, 97,66(1), 90
V/Å ³	709,7	1555,2	2720,7(4)
Z	2	4	4
D _{calc} /Mg m ⁻³	1,412	1,349	1,528
μ(Mo-K _α)/mm ⁻¹	0,378	0,35	0,96
szín / morfológia	színtelen, blokk	színtelen, blokk	narancssárga/ prizma
Kristály méret	0,3 x 0,25 x 0,1	0,3 x 0,25 x 0,1	0,28 x 0,2 x 0,15
T / K	110	110	293(2)
R _{int}	0,366	0,030	0,027
Reflexiók száma	4867	17488	5343
Egyedi reflexiók, ahol I > 2σ(I)	379	3273	2531
F. paraméterek száma:	179	186	313
R[F ² > 2σ(F ²)]	0,092	0,29	0,069
wR(F ²)	0,238	0,084	0,158
GOF	0,8	0,82	0,975

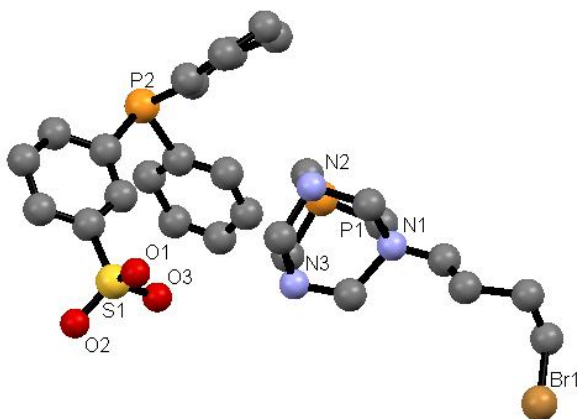
M14. ábra: A (pta-Butil)(mtppps), (pta-Hexil)(mtppps) és a (4-bromobutil-pta)(mtppps) szerkezete



(pta-Hexil)(mtppps)



(pta-Butil)(mtppps)



(4-bromobutil-pta)(mtppps)

M15. táblázat: A (pta-R)(mtpms) vegyületek kötéstávolságai (Å) és -szögei(°)

pta-R	pta-Bn ⁺	pta-Butil	pta-Hexil	4-bromo-butil-pta	mtpms	pta-Bn	pta-Butil	pta-Hexil	4-bromo-butil-pta
kötéstávolságok(Å)					kötéstávolságok(Å)				
P12-C1	1,844(5)	1,761(7)	1,730(9)	1,69(05)	P1-C11	1,846(4)	1,827(6)	1,827(7)	1,90(3)
P12-C2	1,836(5)	1,807(7)	1,761(13)	1,61(12)	P1-C21	1,838(5)	1,819(6)	1,815(8)	1,87(3)
P12-C3	1,852(5)	1,807(9)	1,793(10)	1,69(05)	P1-C31	1,835(5)	1,773(5)	1,828(8)	1,94(4)
N12-C1	1,514(5)	1,494(7)	1,477(9)	1,46(5)	C13-S	1,774(4)	1,773(5)	1,759(7)	1,74(3)
N12-C4	1,536(5)	1,543(7)	1,530(8)	1,64(4)	S1-O1	1,445(4)	1,427(5)	1,363(6)	1,32(4)
N12-C5	1,544(5)	1,515(7)	1,555(10)	1,519(19)	S1-O2	1,444(4)	1,388(5)	1,439(7)	1,45(3)
N12-C11(47)	1,513(5)	1,520(8)	1,447(11)	1,38(5)	S1-O3	1,447(4)	1,441(5)	1,400(7)	1,42(3)
C11-C12(41-47)	1,499(6)	1,450(10)	1,274(11)	1,24(6)					
N22-C2	1,478(6)	1,482(8)	1,553(10)	1,08(7)					
N22-C5	1,469(6)	1,494(7)	1,582(11)	1,54(4)					
N22-C6	1,429(5)	1,419(8)	1,315(14)	1,53(3)					
C14-Br1				1,83(6)					
kötésszögek(°)					kötésszögek(°)				
P1-C1-N1	114,6(3)	115,2(4)	114,2(6)	114(3)	C11-P1-C21	102,6(2)	102,3(3)	102,6(3)	104,0(17)
C1-P21-C2	96,3(2)	95,9(3)	96,1(5)	98(3)	C11-P1-C31	101,6(2)	99,5(3)	101,7(4)	96,3(16)
C1-P1-C3	96,3(2)	98,4(3)	99,9(5)	103(4)	C21-P1-C31	102,5(2)	104,6(3)	100,4(4)	99,0(4)
C2-P1-C3	96,0(2)	97,8(4)	99,3(6)	97(4)	C12-C13-S1	120,8(3)	120,1(4)	121,1(6)	117(2)
C4-N21-C47	111,9(3)	113,0(5)	112,7(8)	125(4)	C14-C13-S2	118,7(3)	120,9(4)	119,5(6)	118(2)
C6-N21-C47	111,2(3)	111,4(5)	111,9(8)	103(3)	O1-S1-O3	106,4(2)	107,9(3)	107,7(4)	113(2)
C1-N21-C47	107,0(2)	106,0(5)	106,1(8)	103(4)	O2-S1-C13	105,2(2)	105,1(3)	106,0(4)	107,5(18)
C1-N21-C4	110,1(3)	110,2(4)	108,5(8)	94(4)	O3-S1-C13	106,0(2)	106,2(4)	106,4(4)	108,2(19)
C1-N21-C6	110,0(3)	108,7(4)	102,0(8)	98(4)	O2-S1-O1	112,0(2)	115,5(4)	118,1(6)	101(2)
C4-N21-C6	106,4(3)	107,3(4)	107,5(8)	103(3)	O2-S1-O3	113,0(3)	112,3(4)	110,7(5)	122(3)
N21-C47-C41	115,2(4)	116,8(7)	124,8(13)	122,5	O3-S1-O2	113,3(3)	109,2(4)	107,3(5)	105(2)

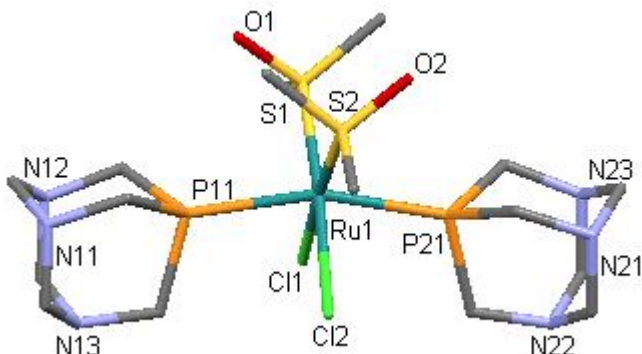
M16. táblázat: A (pta-R)(mtppps) vegyületek legfontosabb röntgenszerkezeti adatai

vegyület	(pta-Bn)mtppps	(pta-Butil)mtppps	(pta-Hexil)mtppps	(4-bromobutil-pta)mtppps
Összegképlet	C₃₁H₃₃N₃O₃P₂S	C₂₈H₃₅N₃O₃P₂S	C₃₀H₃₉N₃O₃P₂S	C₂₈H₃₄BrN₃O₃P₂S
Molekulatömeg (g / mol)	589,6	555,59	583,64	634,49
Kristály osztály,	Monoklin	Triklin	Triklin	Triklin
	P21/n (No. 14)	P-1(No. 2)	P-1 (No.2)	P-1 (No.2)
a/b/c (Å)	11,1885(10), 8,9866(10) 29,5232(10)	8,827(1), 10,9891, 15,466(1)	8,812(11)10,865(5) 16,399(5)	8,757(5),10,859(5) 16,096(5)
$\alpha^\circ \beta^\circ \gamma^\circ$	90, 97,71(1) 90	74,97(1), 84,12(1), 85,28(1)	100,82(2), 100,20(4) 93,44(7)	102,081(5), 97,733(5) 93,219(5)
V / Å ³	2941,7(4)	1426,0(2)	1511(2)	1477,5(12)
Z	4	2	2	2
D _{calc} /Mg m ⁻³	1,331	1,294	1,283	1,426
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)/\text{mm}^{-1}$	0,26	0,26	0,26	1,640
Szín / morfológia	színtelen / blokk	színtelen / prizma	színtelen / prizma	színtelen / prizma
Kristály méret	0,35 x 0,3 x 0,28	0,45 x 0,32 x 0,1	0,35 x 0,3 x 0,2	0,25 x 0,21 x 0,17
T / K	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)
R _{int}	0,019	0,0256	0,0502	0,170
Reflexiók száma	5863	5737	6135	4709
Egyedi reflexiók, ahol I > 2 σ (I)	3938	2186	2660	1578
F. paraméterek száma	361	335	355	168
R[F ² > 2 σ (F ²)]	0,076	0,088	0,157	0,1768
wR(F ²)	0,247	0,231	0,211	0,3104
GOF	1,05	0,956	1,494	1,077

M17. táblázat: A $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2(\text{pta})]$ és $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2(\text{pta-Bn})]\text{Cl}$ kötéstávolságai (Å) és -szögei(°)

	$[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2(\text{pta})]$ [77]		$[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2(\text{pta-Bn})]\text{Cl}$		$[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2(\text{pta})]$ [77]		$[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2(\text{pta-Bn})]\text{Cl}$
kötéstávolságok(Å)				kötésszögek(°)			
Ru1-Cl1	2,412(3)	2,425(3)	2,419(3)	C1-Ru1-Cl2	87,24(9)	89,0(1)	88,42(12)
Ru1-Cl1	2,429(3)	2,425(3)	2,409(3)	P1-Ru1-Cl1	87,09(9)	85,3(1)	83,20(10)
Ru1-C _{cimol}	2,21(1)	2,26(1)	2,213(11)	P1-Ru1-Cl2	83,42(9)	82,79(9)	83,95(10)
	2,24(1)	2,254(8)	2,185(10)	C1-P1-C2	98,4(4)	99,9(5)	99,8(5)
	2,21(1)	2,18(1)	2,167(10)	C1-P1-C3	98,6(4)	97,7(5)	98,9(5)
	2,19(1)	2,18(1)	2,212(13)	C2-P1-C3	98,6(4)	98,0(5)	97,5(5)
	2,18(1)	2,190(9)	2,213(12)	C47-N1-C1			110,2(8)
	2,179(9)	2,21(1)	2,249(11)	C47-N1-C5			107,2(8)
Ru1-P1	2,296(2)	2,298(3)	2,295(3)	C47-N1-C6			110,3(8)
P1-C1	1,840(1)	1,83(1)	1,873(10)	C1-N1-C5			112,2(8)
P1-C2	1,840(1)	1,83(1)	1,825(11)	C1-N1-C6			109,7(7)
P1-C3	1,855(5)	1,83(1)	1,822(11)	C5-N1-C6			107,1(8)
N1-C47			1,514(12)				
N1-C1			1,501(12)				
N1-C6			1,549(12)				
N1-C5			1,533(12)				
C47-C41			1,467(15)				

M18. táblázat: A $[\text{RuCl}_2(\text{dms})_2(\text{L})_2]$ tartalmazó vegyületek kötéstávolságai (Å) és -szögei(°)



	L = pta	L = (pta-H)Cl	L = (pta-Me)(CF ₃ SO ₃)	
kötéstávolságok(Å)				
Ru1-P11	2,3866(18)	2,3816(17)	2,360(3)	2,365(3)
Ru1-P21	2,3623(18)	2,3629(17)	2,358(3)	2,377(3)
P11-C11	1,846(7)	1,840(7)	1,845(1)	1,815(1)
P11-C12	1,851(8)	1,841(7)	1,848(1)	1,854(1)
P11-C13	1,844(7)	1,859(7)	1,852(1)	1,839(10)
P21-C21	1,841(8)	1,856(6)	1,829(1)	1,839(10)
P21-C22	1,837(7)	1,846(7)	1,821(11)	1,823(11)
P21-C23	1,848(7)	1,856(5)	1,852(11)	1,848(11)
Ru1-S1	2,2522(17)	2,2588(16)	2,259(2)	2,267(3)
Ru1-S2	2,2644(19)	2,2714(16)	2,270(3)	2,261(3)
Ru1-Cl1	2,449(2)	2,4418(17)	2,241(3)	2,441(3)
Ru1-Cl2	2,4292(17)	2,4331(16)	2,446(3)	2,433(3)
kötésszögek(°)				
P21-Ru1-P11	161,53(6)	167,86(6)	162,4(1)	169,0(1)
S1-Ru1-S2	89,31	89,87(6)	89,6(1)	91,0(1)
Cl1-Ru1-Cl2	89,83	86,42(6)	87,52(9)	84,7(1)
Cl2-Ru1-S1	176,47(6)	178,23(6)	174,5(1)	174,4(1)
Cl1-Ru1-S2	176,13(6)	176,76(6)	174,5(1)	175,9(1)
P11-Ru1-Cl1	82,75(6)	81,52(6)	79,59(9)	88,1(1)
P11-Ru1-Cl2	84,69(6)	89,23(6)	88,58(9)	83,0(1)
P11-Ru1-S1	91,83(6)	89,25(6)	95,1(1)	89,0(1)
P11-Ru1-S2	101,11(6)	100,77(6)	97,0(1)	99,2(1)
P21-Ru1-Cl1	83,71(6)	82,27(6)	86,38(9)	90,5(1)
P21-Ru1-Cl2	82,76(6)	89,28(6)	80,22(9)	82,5(1)
P21-Ru1-S1	100,76(6)	99,09(6)	98,6(1)	100,1(1)
P21-Ru1-S2	92,58(6)	88,13(6)	94,0(1)	86,8(1)
Cl1-Ru1-S1	90,31(6)	92,46(6)	92,4(1)	92,3(1)
Cl2-Ru1-S2	90,79(6)	91,31(6)	91,0(1)	92,1(2)

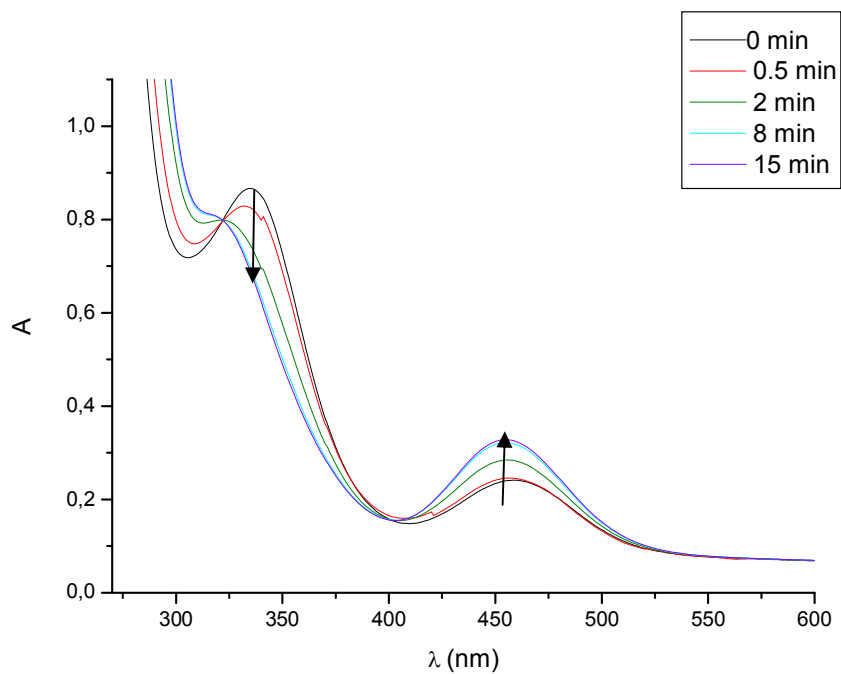
M19.táblázat: A $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{L})_2]$ vegyületek legfontosabb röntgenszerkezeti adatai

vegyület	$[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{pta})_2] \times \text{CHCl}_3$	$[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{ptaH})_2]\text{Cl}_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$	$[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{pta-Me})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$
Összegképlet	$\text{C}_{17}\text{H}_{37}\text{Cl}_5\text{N}_6\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_2\text{Ru}$	$\text{C}_{17}\text{H}_{44}\text{Cl}_4\text{N}_6\text{O}_5\text{P}_2\text{S}_2\text{Ru}$	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}\text{Cl}_2\text{F}_6\text{N}_6\text{O}_9\text{P}_2\text{S}_4\text{Ru}$
Molekulatömeg (g / mol)	761,91	769,5	986,79
Kristály osztály,	Triklin, P-1 (No.2)	Monoklin, P21/n (No. 14)	Triklin, P-1 (No.2)
a / b / c (Å)	9,074(5), 9,861(5), 17,200(5)	10,022(5), 13,533(2), 22,796(5)	14,164(5), 17,108(5) 17,570(5)
$\alpha / \beta / \gamma / ^\circ$	95,12 (1), 92,48 (1), 106,90 (1)	90, 95,04(2), 90	74,99 (1), 82,32(1), 70,16(1)
$V/\text{Å}^3$	1462,8 (12)	3079,8(17)	3863(2)
Z	2	4	4
$D_{\text{calc}}/\text{Mg m}^{-3}$	1,73	1,66	1,697
$\mu(\text{Mo-K}\alpha) / \text{mm}^{-1}$	1,27	1,13	0,92
szín / morfológia	sárga/ prizma	sárga / prizma	narancssárga / blokk
Kristály méret	0,3 x 0,25 x 0,22	0,3 x 0,25 x 0,2	0,45 x 0,3 x 0,16
T / K	293(2)	293(2)	293(2)
R_{int}	0,0214	0,041	0,068
Reflexiók száma	5884	5962	14753
Egyedi reflexiók, ahol $I > 2\sigma(I)$	3578	4798	7873
F. paraméterek száma	358	376	927
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0,051	0,069	0,083
wR(F^2)	0,123	0,188	0,230
GOF	0,99	1,13	1,01

M20. táblázat: A $[(pta)_3Ru(\mu-Cl)_3Ru(pta)_3]^+$ és a $[(Me_3P)_3Ru(\mu-Cl)_3Ru(Me_3P)_3]^+$ [94] kétmagú komplexek fontosabb kötőszögei (Å) és távolságai (°)

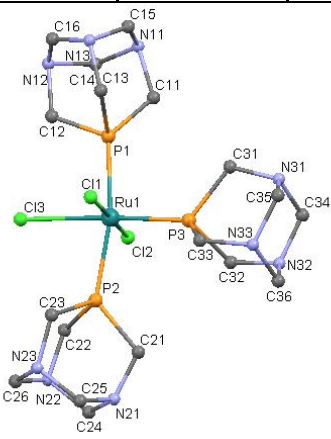
	$[(pta)_3Ru(\mu-Cl)_3Ru(pta)_3]^+$	$[(Me_3P)_3Ru(\mu-Cl)_3Ru(Me_3P)_3]^+$
kötéstávolságok (Å)		
Ru1 - P1 (Ru2 - P6)	2,2672(9) 2,2525(9)	2,256(4)
Ru1 - P2 (Ru2-P4)	2,2601(10) 2,2499(9)	2,255(4)
Ru1 - P3 (Ru2-P5)	2,2518(9) 2,2438(10)	2,248(4)
P - C(Me) P - C(pta)	1,835(4) 1,863(4)	1,81 - 1,85(2)
Ru1 - Cl1 (Ru2 - Cl1)	2,5335(8) 2,4857(18)	2,488(4)
Ru1 - Cl2 (Ru2 - Cl2)	2,499(9) 2,5202(9)	2,463(4)
Ru1 - Cl3 (Ru1 - Cl3)	2,4797(8) 2,4949(9)	2,1481(4)
Ru1 - Ru2	3,326(5)	3,275(1)
kötőszögek (°)		
P2-Ru1-P1 (P4-Ru1-P6)	97,60(1) 97,17(4)	95,7(2)
P3-Ru1-P2 (P5-Ru1-P4)	95,91(4) 95,44(4)	95,1(2)
Cl1-Ru1-P2 (Cl1-Ru1-P4)	168,89(4) 170,00(4)	169,2(2)
Cl2-Ru1-P3 (Cl2-Ru1-P5)	169,02(4) 169,08(2)	170,5(2)
Cl1-Ru1-Cl1	83,02(3)	80,5(2)
Cl2-Ru1-P2 (Cl2-Ru1-P4)	92,52(4) 94,13(3)	92,7(2)
Cl2-Ru1-Cl1 (Cl2-Ru2-Cl1)	79,63(3) 80,14(3)	80,2(2)
P3-Ru1-P1 (P5-Ru1-P6)	94,47(4) 97,17(4)	95,3(2)
Cl1-Ru1-P1 (Cl1-Ru1-P6)	92,44(3) 88,61(3)	93,2(2)
Cl1-Ru1-P3 (Cl1-Ru1-P5)	91,06(3) 92,59(3)	90,2(2)
Cl2-Ru1-P1 (Cl2-Ru1-P6)	91,07(3) 93,92(3)	89,3(2)
Ru1-Cl2-Ru1 (Ru1-Cl2-Ru2)	83,02(3)	82,45(7)
Ru1-Cl2-Ru1 (Ru1-Cl2-Ru2)	83,03(2)	83,3(2)
Ru1-Cl3-Ru1 (Ru1-Cl2-Ru2)	83,93(2)	82,45(7)

M21. ábra: A $[\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{pta})_3]$ reakciója egy ekvivalens pta-val

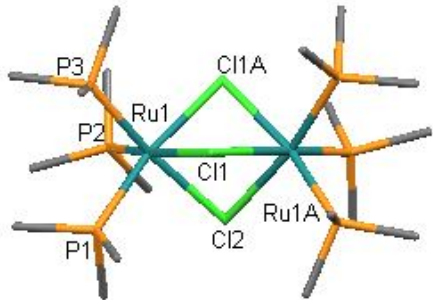
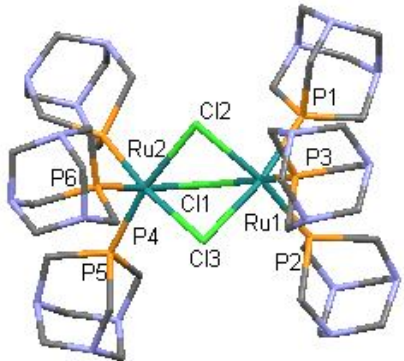


($c(\text{Ru}) = 0,0014 \text{ M}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 0, 30, 60, 480, \text{ és } 900 \text{ s}$)

M22. táblázat: A $[\text{RuCl}_3(\text{pta-H})_3]^{2+}$ és a $[\text{RuCl}_3(\text{pta-Me})_3]^{2+}$ szerkezeti adatainak összehasonlítása

$[\text{RuCl}_3(\text{pta-Me})_3]^{2+}$ [74]		$[\text{RuCl}_3(\text{pta-H})_3]^{2+}$		
kötéstávolságok(Å)		kötéstávolságok(Å)		
Ru1 - P1	2,323(2)	2,332(2)	P1-C11	1,705(11)
Ru1 - P2	2,220(2)	2,3395(16)	P1-C12	1,732(10)
Ru1 - P3	2,333(2)	2,2236(17)	P1-C13	1,946(13)
Ru1 - Cl1	2,427(1)	2,4204(19)	P2-C21	1,865(6)
Ru1 - Cl2	2,496(1)	2,398(2)	P2-C22	1,838(16)
Ru1 - Cl3	2,422(1)	2,5029(17)	P2-C23	1,831(6)
kötésszögek(°)		P3-C31	1,851(6)	
P1 - Ru1 - P2	94,71(4)	97,31(7)	P3-C32	1,847(7)
P1 - Ru1 - P3	166,11(4)	166,14(7)	P3-C33	1,846(5)
P1 - Ru1 - Cl1	95,51(4)	92,88(7)	<i>N11-C13</i>	<i>1,4501(13)</i>
P1 - Ru1 - Cl2	85,00(4)	86,94(6)	<i>N11-C11</i>	<i>1,504(14)</i>
P1 - Ru1 - Cl3	84,41(4)	86,68(7)	<i>N11-C15</i>	<i>1,501(13)</i>
P2 - Ru1 - P3	98,08(4)	97,31(7)	<i>N23-C23</i>	<i>1,506(7)</i>
P2 - Ru1 - Cl1	89,24(4)	89,92(6)	<i>N23-C26</i>	<i>1,505(9)</i>
P2 - Ru1 - Cl2	176,39(4)	174,66(6)	<i>N23-C25</i>	<i>1,492(8)</i>
P2 - Ru1 - Cl3	91,22(4)	91,33(6)	<i>N33-C33</i>	<i>1,522(7)</i>
P3 - Ru1 - Cl1	90,09(4)	87,72(6)	<i>N33-C36</i>	<i>1,494(7)</i>
P3 - Ru1 - Cl2	82,58(4)	80,61(5)	<i>N33-C35</i>	<i>1,523(7)</i>
P3 - Ru1 - Cl3	89,89(4)	91,33(6)	N31-C31	1,482(8)
Cl1 - Ru1 - Cl2	87,22(4)	86,63(6)	N31-C34	1,451(8)
Cl1 - Ru1 - Cl3	179,55(4)	178,74(6)	N31-C36	1,482(8)
Cl2 - Ru1 - Cl3	92,33(4)	92,14(6)		
 <p>A $[\text{RuCl}_3(\text{pta-H})_3]^{2+}$ szerkezete</p>		protonált-pta szögek (°)		
		<i>C33-N33-C36</i>	<i>112,6(4)</i>	
		<i>C33-N33-C35</i>	<i>110,8(4)</i>	
		<i>C35-N33-C36</i>	<i>109,1(4)</i>	
		nem protonált-pta szögek (°)		
		C31-N31-C35	113,4(5)	
		C35-N31-C34	110,0(5)	
C34-N31-C31	110,7(5)			

M23. táblázat: A $[(L)_3Ru(\mu-Cl)_3Ru(L)_3]^+$ vegyületek legfontosabb röntgenszerkezeti adatai, valamint a $[(L)_3Ru(\mu-Cl)_3Ru(L)_3]Cl$ szerkezete

vegyület.	$[(pta)_3Ru(\mu-Cl)_3Ru(pta)_3]Cl \times 9H_2O$	$[RuCl_3(pta-H)_3]Cl_2 \times 1,5H_2O$	
Összegképlet	$C_{36}H_{90}Cl_{14}N_{18}O_9P_6Ru_2$	$C_{18}H_{42}Cl_5N_9O_{1,50}P_3Ru$	
Molekulatömeg (g / mol)	1449,02	779,84	A $[(Me_3P)_3Ru(\mu-Cl)_3Ru(Me_3P)_3]^+$ szerkezete
Kristály osztály,	Triklin, P-1	Monoklin P2(1)/n	
a / b / c (Å)	13,0395(8), 15,4809(10), 17,2746(11)	26,627(5) 13,236(5), 16,895(5)	
α / ° β / ° γ / °	113,0690(10), 111,6010(10), 93,1250(10)	90, 90, 90	
V / Å ³	2901,3(3)	5954(3)	
Z	2	8	
D _{calc} /Mg m ⁻³	1,659	1,740	
μ (Mo-K α)/mm ⁻¹	0,935	1,171	
szín / morfológia	sárga, lemez	narancssárga, lemez	
T / K	150(2)	150(2)	
R _{int}	0,0286	0,0751	
Reflexiók száma	16165	31519	
Egyedi reflexiók, ahol I > 2 σ (I)	7918	18690	
F. paraméterek száma	733	311	
R[F ² > 2 σ (F ²)]	0,0332	0,085	
wR(F ²)	0,069	0,2244	
GOF	0,918	0,974	
			A $[(pta)_3Ru(\mu-Cl)_3Ru(pta)_3]^+$ szerkezete