

**Egyetemi doktori (PhD) értekezés tézisei**

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

**Udvardy Antal**

Témavezető: Dr. Kathó Ágnes tudományos főmunkatárs



DEBRECENI EGYETEM  
Kémia Doktori Iskola

Debrecen, 2013



## 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  $[\text{RhCl}(\text{mtppps-Na})_3]$  ( $\text{mtppps-Na}$  = 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 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-foszfadamantán (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 van. Ilyen, *új N-alkil származékok előállítását mellett arra is vállalkoztam, hogy vizsgáljam a mtppps ionnal képzett sóik komplexképző sajátosságait.*

A pta-származékokkal különböző egy- és kétmagvú Ru(II)-komplexeket állítottam elő. Az irodalomból ismert *transz*- $[\text{RuCl}_2(\text{pta})_4]$ , valamint a Ru-forrásként használt  $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$  egyaránt fényérzékeny, így *célszerű volt az általam előállított  $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2\text{L}_2]$  ( $\text{L} = \text{pta}$ , 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. Alkalmazott vizsgálati módszerek**

Az általam előállított ligandumok és komplexek többnyire oxigénérzékenyek, ezért előállításukhoz Schlenk-technikát alkalmaztam. Ugyancsak a levegő kizárása mellett végeztem a katalitikus kísérleteket. A 2-10 bar hidrogénnyomáson végzett reakciókhoz a Fizikai Kémiai Tanszéken készült nyomásálló üvegreaktorokat használtam.

Az előállított komplexek azonosításához multinukleáris ( $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{31}\text{P}$ -, valamint  $^{19}\text{F}$ -) NMR méréseket végeztem BRUKER DRX 360 és BRUKER AVANCE DRX 300 készülékeken. A vízben oldódó allil-alkoholok redox izomerizációjának előrehaladtát ugyancsak  $^1\text{H}$ -NMR spektroszkópiával követtem.

Az ESI-MS mérések BRUKER BioTOF II ESI-TOF és VG Autospec tömegspektrométerrel készültek. Az elemanalízisek Elementar Vario Micro (CHNS) készüléken történtek.

A szilárd egykristály röntgendiffrakciós szerkezeteket Dr. Bényei Attila segítségével határoztam meg Enraf Nonius MACH3 négykörös egykristály diffraktométert használva. A  $[\text{RuCl}_3(\text{pta-H})_3]\text{Cl}_2$  és a  $[(\text{pta})_3\text{Ru}(\mu\text{-Cl})_3\text{Ru}(\text{pta})_3]$  vegyületek szerkezetét Dr. Sonia Manas Carpio (Almeriai Egyetem, Spanyolország) állapította meg Bruker APEXCCD diffraktométerrel.

Az infravörös spektroszkópiás mérésekhez univerzális ATR mintakezelő modullal ellátott Perkin Elmer Instruments Spectrum One FT-IR spektrométert használtam.

A katalitikus reakciók szerves termékeit HEWLETT-PACKARD 5890 Series II és Agilent 7890A típusú gázkromatográfokkal vizsgáltam Chrompack WCOT Fused Silica 30 m $\times$ 32  $\mu\text{m}$  CP WAX52CB kolonna használatával.

A fotokémiai méréseket az Almeriai Egyetemen kifejlesztett (Spanish Patent: P200200835 ES 2206017 A1 2004.) fotoreaktorban 150 W teljesítményű halogén fényforrással végeztem. A Debreceni Egyetemen pedig olyan termosztált és az oldat keveredését biztosító reakcióedényt használtam, melyet egy 150 W teljesítményű (Osram, 64640HLX) halogén lámpával világítottam meg.

Az oldatok pH-ját Radelkis OK-117 pH mérővel határoztam meg. Az UV-VIS spektrumokat Jasco V-650 spektrofotométerrel vettem fel.

## A rövidítések 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

**PPh<sub>3</sub>:** trifenilfoszfin

**THF:** tetrahydrofuran

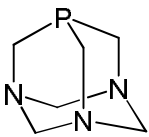
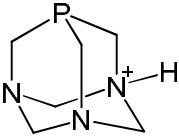
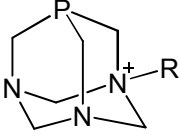
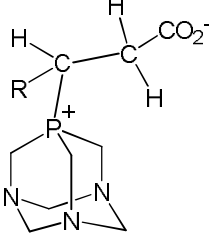
**TOF:** a szubsztrám azon móljainak száma, amelyet 1 mol katalizátor 1 óra alatt átalakít (h<sup>-1</sup>)

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

**(mtppts-Na<sub>3</sub>):** 3,3',3''-foszfinotriilbenzolszulfonsav nátrium-sója

**C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>:** *p*-cimol (1-metil-4-izopropilbenzol)

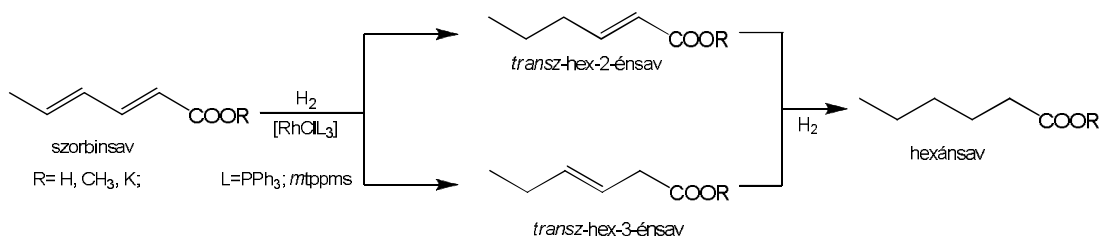
### Foszfa-urotropinok

 <p><b>pta:</b> 1,3,5-triaza-7-foszfatriciklo- [3.3.1.1]dekán</p>  <p><b>pta-H:</b> 1-azonia-3,5-diaza-7-foszfatriciklo- [3.3.1.1]dekán</p>	 <p><b>pta-Me:</b> R = -CH<sub>3</sub>  <b>pta-Etil:</b> R = -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>  <b>pta-Propil:</b> R = -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>  <b>pta-Butil:</b> R = -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>  <b>pta-Hexil:</b> R = -(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub>  <b>pta-Bn:</b> R = -CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  <b>pta-(OH-etil):</b> R = -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH  <b>pta-(etilacetáto):</b>  R = -CH<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub></p>
 <p><b>pta-Bor:</b> R = COOH  <b>pta-Glut:</b> R = CH<sub>2</sub>COOH</p>	

### 3. Új tudományos eredmények

#### I. Szorbinsav hidrogénezése egy- és kétfázisú rendszerekben $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ és $[\text{RhCl}(\text{mtpms-Na})_3]$ katalizátorokkal

A benzolban oldott szorbinsav (*transz,transz*-hex-2,4-diénsav)  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  jelenlétében végzett hidrogénezésének termékeként a hexánsavat jelölték meg az irodalomban, de kimutattam, hogy a 1. táblázatban feltüntetett körülmények között jelentős mennyiségű *transz*-hex-2-énsav is keletkezik (1. ábra):



1. ábra: A szorbinsav hidrogénezése

Az irodalom szerint az izolált kettős kötéseket tartalmazó dién-karbonsavak hidrogénezésekor a víz jelenléte elősegíti, hogy csak az egyik olefinkötés telítődjék. A konjugált kötéseket tartalmazó szorbinsav esetén azonban ellentétes a tapasztalat: méréseim szerint mind a konverzió, mind a szelektivitás romlik víz hozzáadásakor (1. táblázat).

1. táblázat: Etil-acetátban(EtOAc) oldott szorbinsav hidrogénezése  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ -katalizátorral víz jelen- és távollétében

$V_{\text{víz}} / V_{\text{EtOAc}}$	konverzió (%)	termékek (%)		
		<i>transz</i> -hex-2-énsav	<i>transz</i> -hex-3-énsav	hexánsav
0	51	36	1	14
1	20	8	1	11

0,01 mmol katalizátor 5 ml EtOAc,  $T = 40\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 1\text{ h}$ ,  $[\text{szubsz.}] / [\text{kat.}] = 18$ ,  $p(\text{H}_2) = 1\text{ bar}$

Független kísérletekkel igazoltam, hogy a *transz*-hex-3-énsav lényegesen gyorsabban hidrogéneződik, mint a *transz*-hex-2-énsav, így a reakciók kezdeti szakaszában megjelenő hexánsav főként ezen az úton képződhet.

A víz kedvezőtlen hatását úgy értelmezhetjük, hogy a víz hatására a szorbinsav részlegesen deprotonálódik, és nemcsak az olefin, hanem a karboxilátcsoport is koordinálódik átmenetileg a Rh-ionhoz. E feltételezést támasztja alá, hogy már az oldószerként használt etil-acetát víztartalma is jelentős különbséget okoz a savak, illetve a megfelelő észterek hidrogénezésében: a koordinálódásra

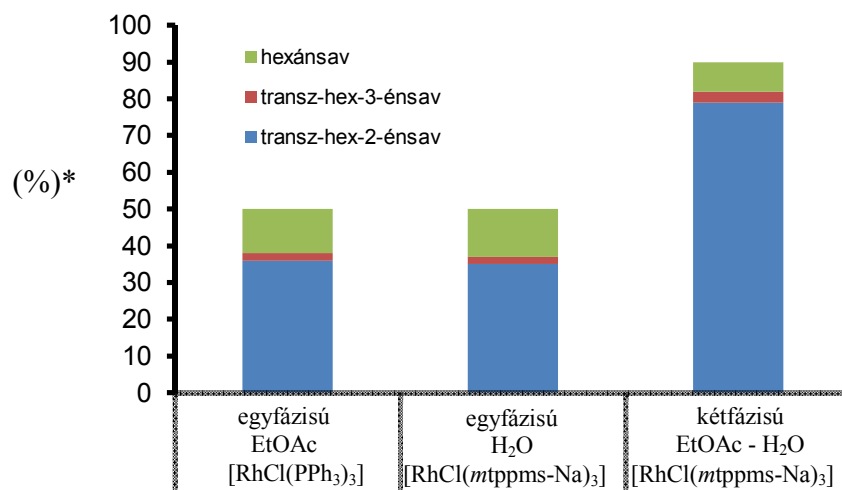
képes karboxilátiont tartalmazó savak (szorbinsav, 2- és 3- hexénsav) lassabban hidrogéneződnek, mint az észterezett származékaik (2. táblázat).

2. táblázat: A víz hatása a szorbinsav és metilésztere hidrogénezésében

szubsztrátum	konverzió (%)	termékek (%)		
		<i>transz</i> -hex-2-énsav / észter	<i>transz</i> -hex-3-énsav / észter	hexánsav /észter
szorbinsav	51	36	1	14
szorbinsav-metilészter	70	39	nyomokban	31

0,01 mmol [RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] katalizátor 5 ml EtOAc,  $t = 1$  h,  $T = 40$  °C, [szubsz.]/[kat.] = 18; 5 ml víz;  $p(\text{H}_2) = 1$  bar

Kimutattam, hogy az etil-acetátban oldott szorbinsav [RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] által katalizált hidrogénezése közel azonos konverziót és szelektivitást mutat, mint amelyet a vízben oldott K-szorbát [RhCl(mtppps-Na)<sub>3</sub>] jelenlétében végzett redukciója során mértem.



2. ábra: Az egy- és kétfázisú rendszerek összehasonlítása

$t = 1$  h;  $T = 40$  °C;  $n_{\text{Ru}} = 0,01$  mmol; [szubsz.]/[kat.] = 18;  $p(\text{H}_2) = 1$  bar;

$V_{\text{egyfázisú}} = 5$  ml EtOAc és 5 ml H<sub>2</sub>O;  $V_{\text{kétfázisú}} = 5$  ml EtOAc + 5 ml H<sub>2</sub>O

\* = konverzió

Kétfázisú rendszerekben is végeztem vizsgálatokat. Míg az etil-acetátban oldott [RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] egyáltalán nem katalizálta a vizes közegű K-szorbát hidrogénezését, addig a [RhCl(mtppps-Na)<sub>3</sub>] jelenlétében végzett, vizes-szerves kétfázisú szorbinsav hidrogénezés sebessége nőtt az egyfázisú reakciókhoz képest (2. ábra). A *transz*-hex-2-énsavra vonatkozó szelektivitás is megnövekedett, aminek értelmezésére azt valószínűsítjük, 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.

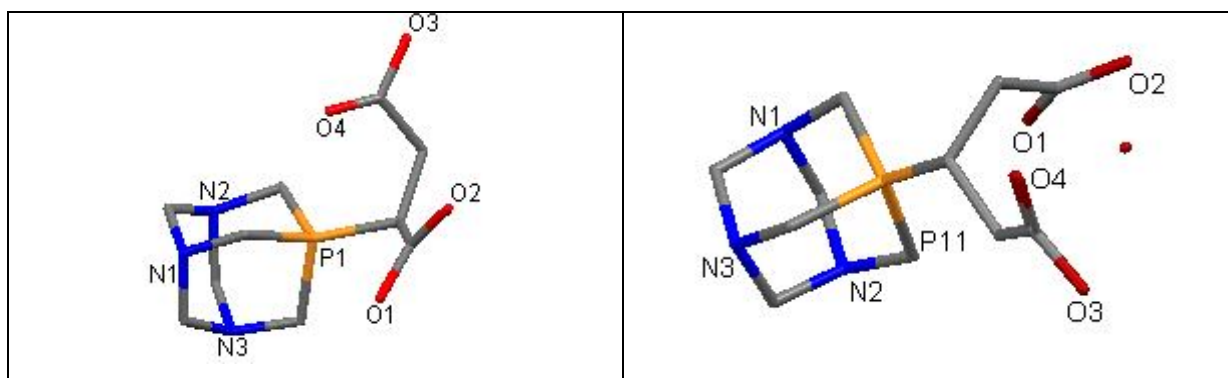
## II. 1,3,5-triaza-7-foszfaadamantán (pta) származékai

### 1./ A pta reakciói savakkal

#### 1.1. A pta reakciói telítetlen dikarbonsavakkal

a./ Elsőként mutattam rá, hogy vizes közegben a glutakon- és maleinsav (az utóbbinak az anhidridje is) kettős kötéseik révén addicionálódnak a pta foszfor atomjára. A képződő foszfóniumsókat  $^1\text{H}$ -,  $^{31}\text{P}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroszkópia segítségével jellemeztem, összetételüket elemanalízissel igazoltam.

Az ikerionos vegyületeket egykristály formában is elkülönítettem, és meghatároztuk a szerkezetüket röntgendiffrakciós módszerrel (3. ábra).



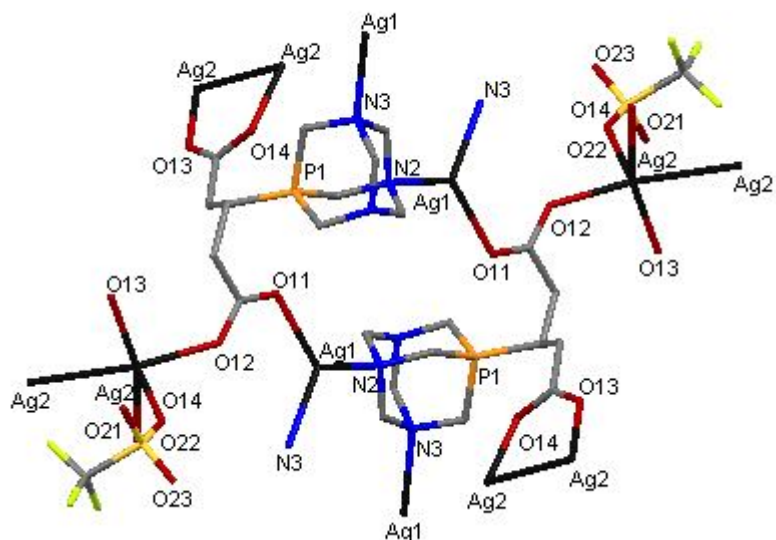
3. ábra: Maleinsav- és glutakonsav pta-val képzett foszfóniumsói

Kimutattam, hogy míg az addíció maleinsavval (vagy anhidridjével) három óra alatt végbemegy, a maleinsav izomerjével, a fumársavval egy hét alatt is csak 20 %-nyi foszfóniumsó képződik.

Megfigyeltem azt is, hogy a nitrogén atomján protonált vagy az N-alkilezett pta nem képez foszfóniumsót a vizsgált anhidridekkel, illetve savakkal. Elméleti kémiai számításokat végeztünk sűrűségfunktional-elmélet (DFT) módszerével (azon belül a B3LYP funkcionált és a 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.

b./ Megállapítottam, hogy a pta glutakonsavval képzett foszfóniumsójának  $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$ -tal való reakciójában olyan fényre nem érzékeny térbeli polimer szerkezet alakul ki, melyben vannak olyan  $\text{Ag(I)}$ -ionok, amelyek csak a foszfóniumsó nitrogén- és O-atomjaihoz koordinálódnak, de vannak olyanok is, melyek egy másik  $\text{Ag(I)}$ -ionnal fém-fém kötést létesítenek (4. ábra Ag1- és Ag2-ionok).



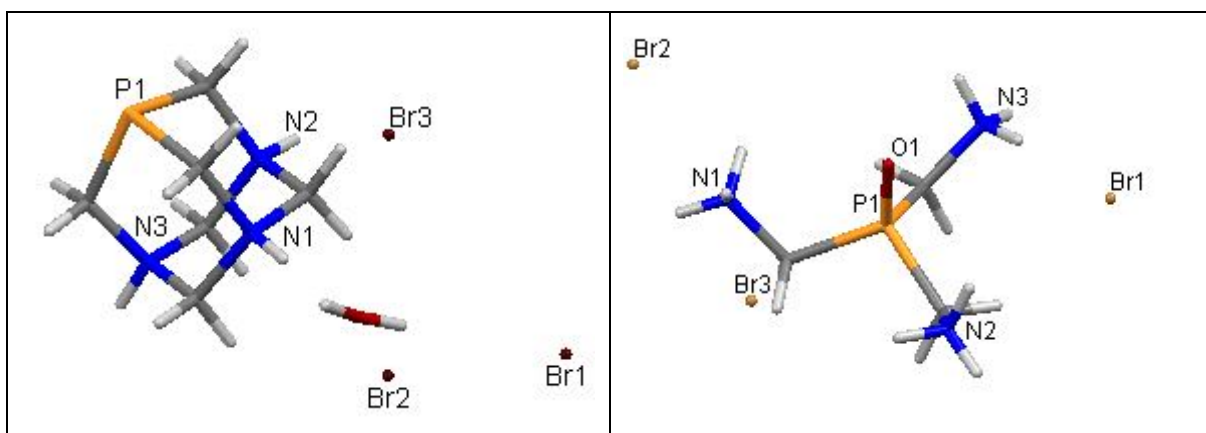


4. ábra: A pta glutakonsavval képzett foszfóniumsóinak összekapcsolódása ezüstionokkal

## 1.2. A pta reakciója *cc.* HBr-dal

Az irodalomban általános volt az a vélekedés, hogy a pta három nitrogén atomja közül csak az egyik protonálható. Rámutattam arra, hogy a pta-t tömény HBr-oldattal reagáltattam, akkor a háromszorosan protonált  $(pta-H_3)Br_3$ -t állítottam elő, és meghatároztuk a molekulaszerkezetét.

Ismert, hogy a pta gyűrűrendszere tömény HBr-dal felnyitható, de sem a  $\{P(CH_2NH_3)_3\}Br_3$ -nak, sem e vegyület oxidjának nem határozták meg a szerkezetét. Az utóbbit, az oxidot egykristályként elkülönítettem, és röntgenkristallográfiai módszerrel meghatároztuk a molekulaszerkezetét (5. ábra).

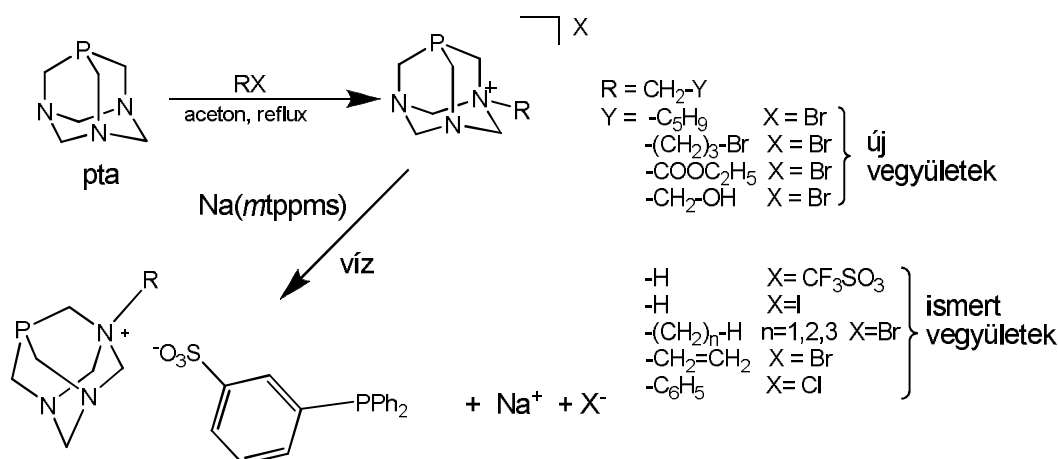


5. ábra: A  $(pta-H_3)Br_3 \times H_2O$  és a  $\{O=P(CH_2NH_3)_3\}Br_3$  szerkezete

## 2./ N-alkilezett foszfa-urotropin származékok

### 2.1. A pta reakciója alkil-halogenidekkel

Négy új, N-alkilezett foszfa-urotropin származékot állítottam elő: a pta-t alkil-halogenidekkel (hexil-bromid, 1,4-dibróm-bután, 2-bróm-ecetsav-etilészter, 2-hidroxi-etilbromid) reagáltattam (6. ábra).

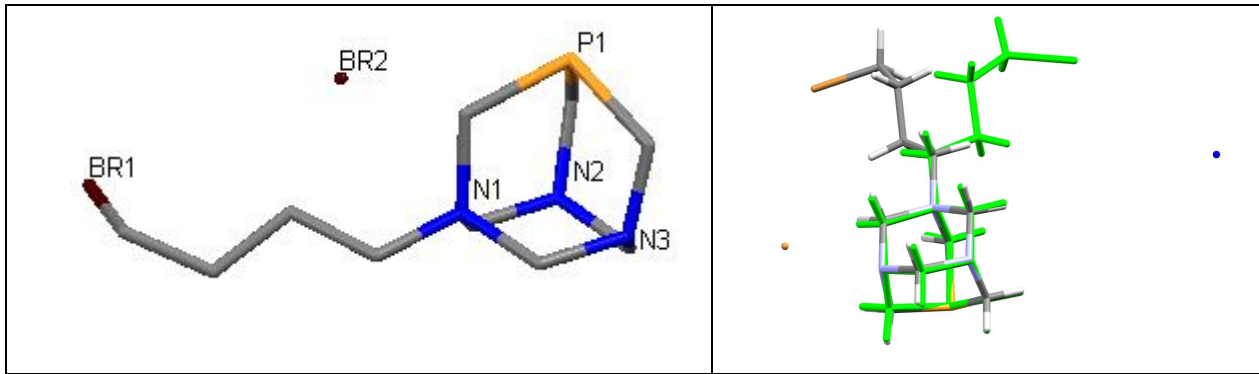


6. ábra: N-alkilezett pta származékok

Az új vegyületeket  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - és  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroszkópiával jellemeztem, tisztaságukat elemvizsgálattal igazoltam. Közülük háromnak ( $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ ,  $\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ ) meghatároztuk a molekulaszervezetét egykristály röntgendiffrakciós módszerrel.

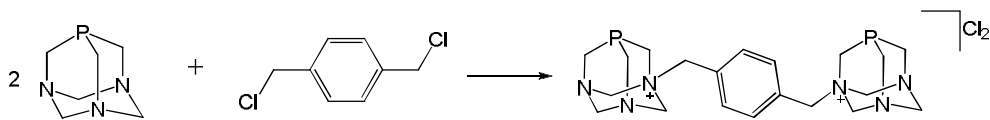
A  $(\text{pta-R})\text{Br}$  ( $\text{R} = 4\text{-bromobutil}$ ) röntgendiffrakciós szerkezetvizsgálata arra utalt, hogy a vegyület spontán rezolválódott. Megállapítottuk, hogy a pseudokirális N-alkilezett pta molekula a bromid ellenionnal egy királis rácsot hoz létre. A kristály tércsoportja királis ( $\text{P2}_1\text{2}_1\text{2}_1$  No. 19) és  $Z=1$ , azaz csak egyetlen ionpár van az aszimmetrikus egységben. Ebből következően enantiomorf kristályok konglomerátumát kaptuk. Sikeresen izoláltuk mindkét enantiomorf kristályt és konformációjukat röntgendiffrakciós méréssel kapott adatokkal igazoltuk (7. ábra).

Ugyanezt a jelenséget tapasztaltam a 2-bróm-ecetsav-etilészterrel képzett N-alkil származék esetén is, de ebben az esetben csak az egyik enantiomert sikerült elkülönítenünk.



7. ábra: A (4-bromobutil-pta)Br szerkezete

Bizonyítottam, hogy a bifunkcionális vegyületek közül az 1,4-dibrom-butánnal még a foszfin nagy feleslege mellett is csak egy, de az 1,4-bisz-klorometil-benzollal két ekvivalens pta alkilezhető (8. ábra).

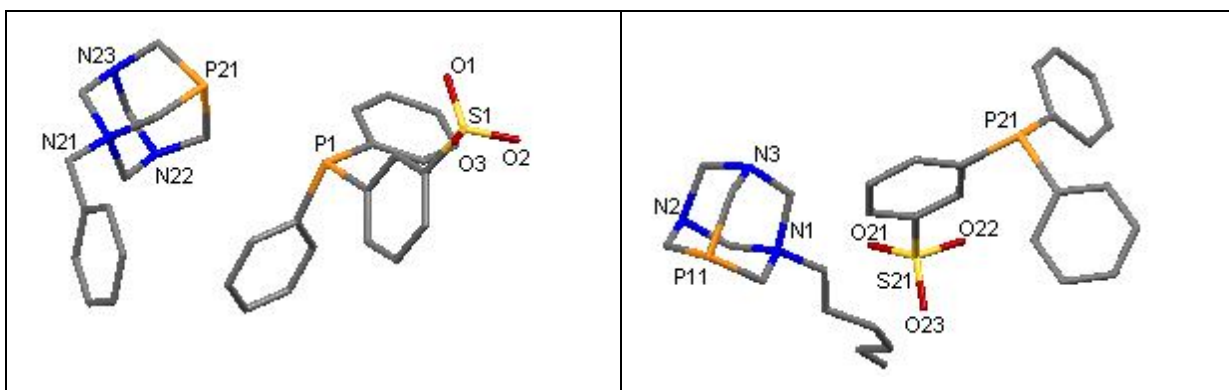


8. ábra: Vízoldható biszfoszin előállítása

Az irodalmi recept szerint reagáltattam a pta-t benzilkloriddal, és a képződő (pta-Bn)Cl-ot egykristályként nyertem ki mind vizes, mind metanolos oldatából. Elsőként határoztuk meg ennek a sónak a molekulaszervezetét.

## 2.2. Vízoldható foszfinok által alkotott ionpárok

A 6. ábrán feltüntetett új és az ismert (pta-R)X vegyületek vizes oldatához ekvivalens mennyiségű (mtpmps-Na)-t adva R = butil, 4-bromobutil, hexil és benzil származékok esetében fehér csapadék vált le. A (pta-R)(mtpmps) összetételű szerves sóknak meghatároztam a szerkezetét (9. ábra).



9. ábra: A (pta-R)(mtpmps) sók szerkezete (R = Bn, Hexil)

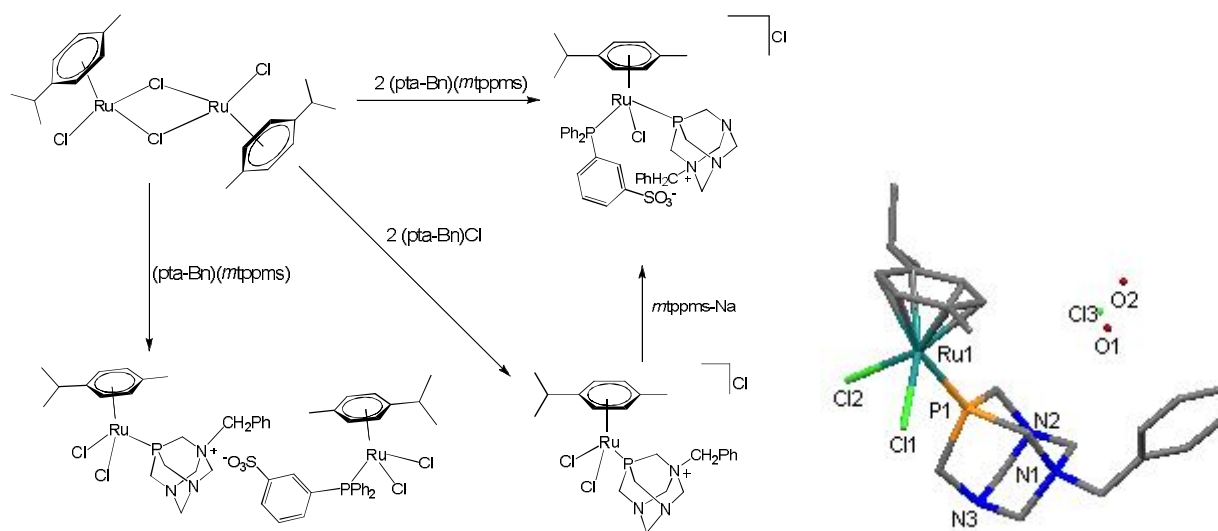
### III. Foszfatriazaadamantánt (vagy származékait) tartalmazó Ru(II)-komplexek előállítása

1./ Ru-forrás:  $[\{(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2\}_2]$

1.1. Reakciók (pta-R)(mtppps) sókkal

Elsőként koordináltam két különböző vízoldható foszfint a  $[\{(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}\}]$ -egységhez. A lépcsőzetes komplexképzés során a (pta-Bn)Cl és a  $[\{(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2\}_2]$  reakciójában először a  $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2(\text{pta-Bn})]\text{Cl}$ -ot állítottam elő, és meghatároztuk a molekulaszervezetét egykristály röntgendiffrakciós módszerrel. Majd e vegyület és ekvivalens mennyiségű mtppps-Na metanolos oldatát forralva nyertem ki a  $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}(\text{pta-Bn})(\text{mtppps})]\text{Cl}$ -t (10. ábra).

Igazoltam, hogy a  $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}(\text{pta-Bn})(\text{mtppps})]\text{Cl}$  egy lépéses reakcióban is előállítható a (pta-Bn)(mtppps) és a  $[\{(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2\}_2]$  metanolos oldatának forralásával (a reaktánsok koncentrációi:  $[\text{Ru}] = [\text{pta-Bn}] = [\text{mtppps}]$ ).



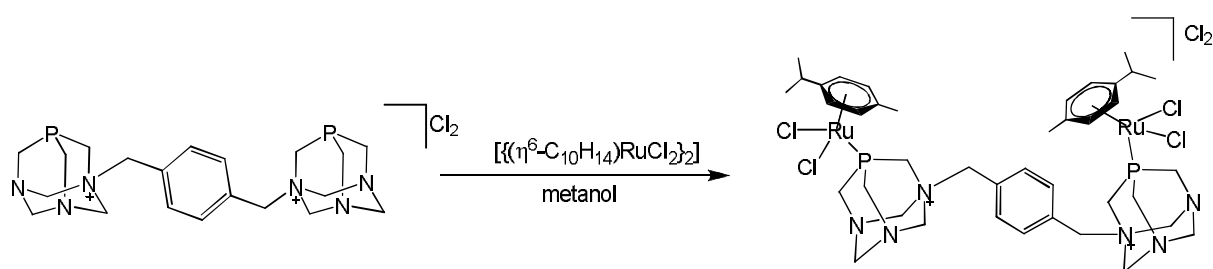
10. ábra: Vízoldható foszfin ionpárt tartalmazó félszendvics Ru(II)-komplexek

A  $[\{(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2\}_2]$ -ot ekvimoláris (pta-Bn)(mtppps) sóval reagáltatva már szobahőmérsékleten kialakulnak az irodalomból ismert  $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2(\text{mtppps})]^-$  és a  $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2(\text{pta-Bn})]^+$  ionok, és az oldat összetétele forralás hatására sem változik.

Hasonló reakciót végeztem (pta-Butil)(mtppps), illetve (pta-Hexil)(mtppps) sókkal is, és a vízben rosszul oldódó,  $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2(\text{pta-R})][(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2(\text{mtppps})]$  sókat kaptam ezekben az esetekben is.

## 1.2. Reakció a $\{(\text{pta})\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-(pta)}\}\text{Cl}_2$ -dal

Megállapítottam, hogy az  $\{(\text{pta})\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-(pta)}\}$  klorid sója ekvimoláris  $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2]_2$ -dal olyan kétmagvú komplexet képez, melyben a foszfin hídligandumként köt össze két  $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2]$ -egységet (11. ábra). A komplex összetételét elemáanalízis, szerkezetét  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - és  $^{31}\text{P}$ -NMR és ESI-MS adatok bizonyítják.



11. ábra: Kétmagvú komplex előállítása

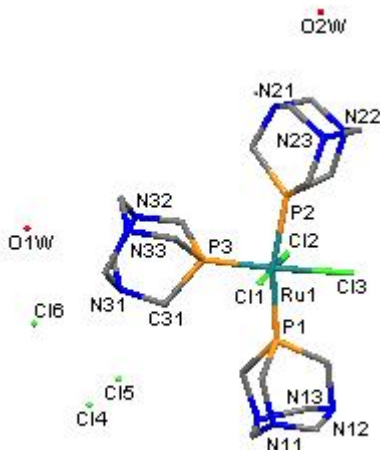
Igazoltam, hogy ugyanez a termék képződött akkor is, ha a ligandumot nagy feleslegben alkalmaztam, azaz mononukleáris komplex nem alakul ki.

## 2./ Ru-forrás: $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$

Szilárd formában különítettem el a korábban csak „in situ” módon előállított  $[\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{pta})_3]$  komplexet. A  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  és a pta közötti ligandumcserével nyert vegyület szerkezetét multinukleáris NMR-, ESI-MS és összetételét elemáanalízis adatokkal jellemeztem.

A  $[\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{pta})_3]$  komplex mindegyik foszfin ligandumjának egy-egy nitrogén atomja protonálódik 0,1 M HCl-oldatban. A képződő  $[\text{RuCl}_3(\text{pta-H})_3]\text{Cl}_2$ -ot egykristályként elkülönítettem, és meghatároztuk a szerkezetét (12. ábra).

A  $[\text{RuCl}_3(\text{pta-H})_3]^{2+}$  kation - hasonlóan az irodalomban közölt  $[\text{RuCl}_3(\text{pta-Me})_3]^{2+}$  ionhoz - torzult oktaéderes szerkezetű:  $\text{P}_{\text{transz}}\text{-Ru-P}_{\text{transz}}$  nem lineáris (kötésszög  $166,14^\circ$ ), és a  $\text{Ru-P}_{\text{transz}}$  kötéstávolságok ( $2,335 \text{ \AA}$ ) nagyobbak, mint a  $\text{Ru-P}_{\text{cisz}}$  távolság ( $2,223 \text{ \AA}$ ). A Cl4 és a Cl5 klorid ionok feles betöltöttségűek, így egy Ru(II)-ionra öt halogénion jut.



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

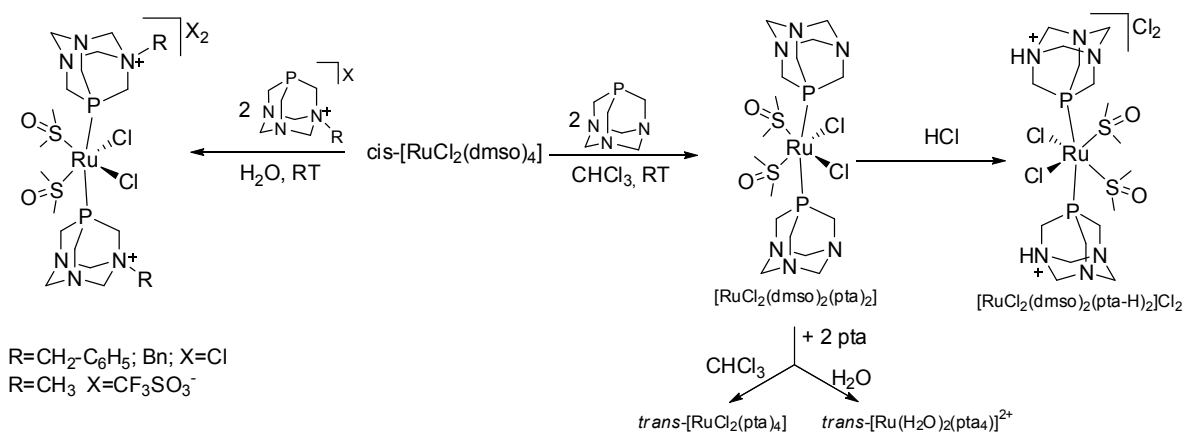
UV-VIS, valamint  $^{31}\text{P}$ -NMR-vizsgálatokkal igazoltam, hogy a  $[\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{pta})_3]$  vizes oldatban képes egy további pta-t koordinálni (a komplex fényérzékenysége miatt a reakciót fény kizárása mellett végeztem), melynek eredményeként az ismert *transz*- $[\text{RuCl}_2(\text{pta})_4]$  képződik. Más vízoldható foszfinokkal {pl. *mtp*pms-Na,  $(\text{pta-Me})\text{CF}_3\text{SO}_3$ ,  $(\text{pta-Bn})\text{Cl}$ } nem sikerült egységes terméket nyernem.

### 3./ Ru-forrás: $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$

#### 3.1. A *cisz-cisz-transz*- $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2\text{L}_2]$ {(L = pta, $(\text{pta-Me})(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ , $(\text{pta-Bn})\text{Cl}$ )} komplexek előállítása

Kimutattam, hogy a kloroformban oldott  $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$  *transz* helyzetű dmsO ligandumai már szobahőmérsékleten helyettesíthetők pta-val. Ugyancsak *cisz-cisz-transz*- $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{pta})_2]$  képződik, ha a reakciópartnereket vízben oldjuk. Ebben a közegben nemcsak a pta, de annak N-metil (pta-Me), illetve N-benzil (pta-Bn) származéka is készséggel helyettesít két dmsO ligandumot (13. ábra), ami azért meglepő, mert korábban nem írtak le töltéssel rendelkező Ru(II)-dmsO komplexet. Az előállított vegyületeket  $^1\text{H}$ -,  $^{31}\text{P}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR- és ESI-MS spektroszkópia segítségével jellemeztem. Összetételüket elemanalízissel igazoltam.

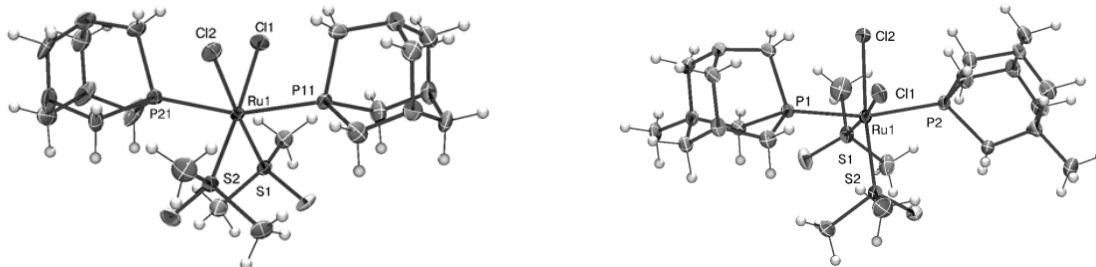
UV-VIS spektroszkópiával igazoltam, hogy  $[\text{pta}]:[\text{Ru}] \leq 2$  arány esetén kizárólag a  $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{pta})_2]$  képződik, de nagyobb ligandumarány és hosszabb idő alatt további foszfin ligandum koordinálódik a Ru(II)-ionhoz. Kloroformban az ismert *transz*- $[\text{RuCl}_2(\text{pta})_4]$ , míg vízben egy eddig le nem írt komplex, a  $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{pta})_4]^{2+}$  képződik.



13. ábra: A Ru(II-dms)-komplexek előállításá

Kimutattam, hogy a  $[\text{RuCl}_2(\text{dms})_2(\text{pta})_2]$  vizes oldatában a koordinált foszfinok egy-egy nitrogén atomja protonálható, és e protonálódás kisebb pH-n következik be ( $pK = 3,40$ ), mint a szabad ( $pK_{\text{pta}} = 5,63 - 6,0$ ) ligandum esetén.

A *cisz-cisz-transz*- $[\text{RuCl}_2(\text{dms})_2(\text{pta})_2]$ -át, annak protonált változatát, a *cisz-cisz-transz*- $[\text{RuCl}_2(\text{dms})_2(\text{pta-H})_2]\text{Cl}_2$ -ot, valamint a *cisz-cisz-transz*- $[\text{RuCl}_2(\text{dms})_2(\text{pta-Me})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ -ot egykristályként is elkülönítettem, és meghatároztam a szerkezetüket (14. ábra).

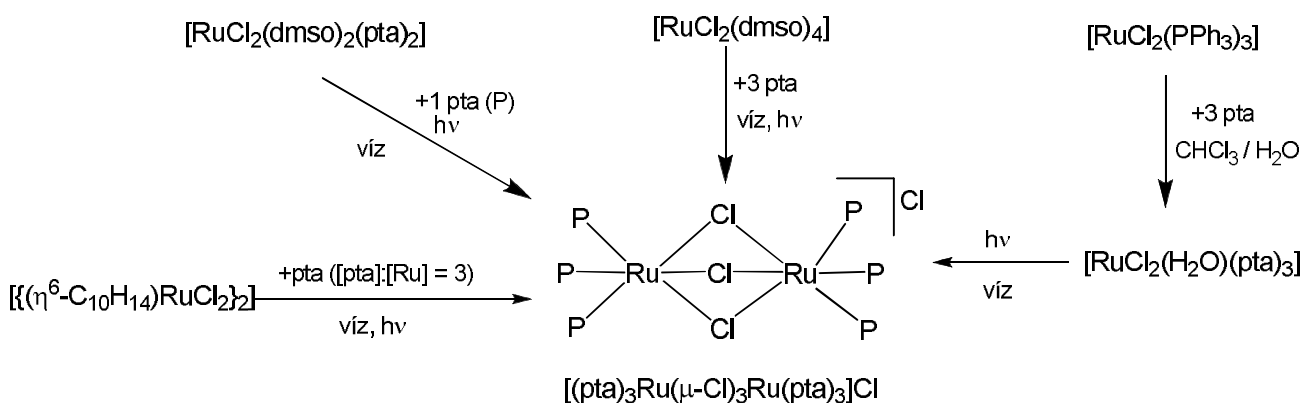


14. ábra: A  $[\text{RuCl}_2(\text{dms})_2(\text{pta})_2]$  és a  $[\text{RuCl}_2(\text{dms})_2(\text{pta-Me})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  szerkezete

$\text{RuCl}_2\text{P}_2\text{S}_2$  összetételű kristályok közül korábban csak olyanokat írtak le, amelyekben a  $\text{P}_2$  vagy az  $\text{S}_2$  egység kétfogú ligandumot jelentett: az általam meghatározott három szerkezet különlegessége, hogy a fémionhoz kizárólag egyfogú ligandumok csatlakoznak. A szerkezetek annyiban hasonlóak a *transz*- $[\text{RuCl}_2(\text{pta})_4]$ -éhoz, hogy a  $\text{P-Ru-P}$  szögek jelentősen eltérnek a  $180^\circ$ -tól.

### 3.2. A *cisz-cisz-transz*- $[\text{RuCl}_2(\text{dms})_2(\text{pta})_2]$ látható fény hatására bekövetkező átalakulása

Megfigyeltem, hogy a  $[\text{RuCl}_2(\text{dms})_2(\text{pta})_2]$  vizes oldata látható fény hatására változást mutat: egy ekvivalens pta jelenlétében kétmagvú, három kloridhidat tartalmazó vegyületté alakul át.



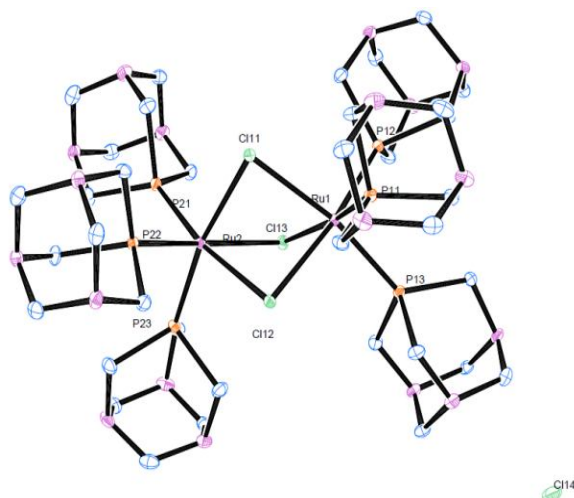
15. ábra: Kétmagvú, Ru(II)-pta komplex előállítás

Rámutattam arra, hogy  $[(pta)_3Ru(\mu-Cl)_3Ru(pta)_3]Cl$  úgy is előállítható, ha a következő összetételű vizes oldatokat világítom meg (15. ábra):

- $[RuCl_2(dmsO)_4]$  és 3 ekvivalensnyi pta
- $[\{(\eta^6-C_{10}H_{14})RuCl_2\}_2]$  és 6 ekvivalensnyi pta
- transz*- $[RuCl_2(pta)_4]$  és valamely vízoldható Ru(II)-forrás ( $[RuCl_2(dmsO)_4]$  vagy  $[\{(\eta^6-C_{10}H_{14})RuCl_2\}_2]$ ) olyan mennyiségei, hogy  $[Ru]:[pta] = 1:3$  alakul ki
- $[RuCl_2(H_2O)(pta)_3]$
- $[(dmsO)_3Ru(\mu-Cl)_3RuCl(dmsO)_2]$  és 6 ekvivalensnyi pta.

Az újonnan előállított  $[(pta)_3Ru(\mu-Cl)_3Ru(pta)_3]Cl$  összetételét  $^1H$ -,  $^{13}C$ - és  $^{31}P$ - NMR, ESI-MS és elemanalízis adatok igazolják. Egykristályként is elkülönítettem a komplexet, és meghatároztam a szerkezetét (16. ábra).

A vízben oldott  $[(pta)_3Ru(\mu-Cl)_3Ru(pta)_3]Cl$  két ekvivalens pta jelenlétében látható fény hatására átalakul az irodalomból ismert *cisz*- $[RuCl_2(pta)_4]$  és *cisz*- $[RuCl(H_2O)(pta)_4]^+$  vegyületekké.



16. ábra: A  $[(pta)_3Ru(\mu-Cl)_3Ru(pta)_3]Cl$  szerkezete



## IV. Foszfatriazaadamantánt (vagy származékait) tartalmazó Ru(II)-komplexek katalitikus tulajdonságai

### 1./ Aldehydekek redukciója Na-formiáttal Ru(II)-pta katalizátorok jelenlétében

Kimutattam, hogy a benzaldehid Na-formiáttal történő redukcióját az irodalomban leírt *transz*-[RuCl<sub>2</sub>(pta)<sub>4</sub>]-nál jobban katalizálja az általam előállított [RuCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(pta)<sub>3</sub>]. Igazoltam, hogy a *transz*-[RuCl<sub>2</sub>(pta)<sub>4</sub>] aktivitása csökken fény hatására, mert kisebb hatékonyságú *cisz*-[RuCl(H<sub>2</sub>O)(pta)<sub>4</sub>] és *cisz*-[RuCl<sub>2</sub>(pta)<sub>4</sub>] komplexekké alakul. A céltermék, a benzilalkohol képződése még ennél is lassabb a *cisz-cisz-transz*-[RuCl<sub>2</sub>(dmsó)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] (L = pta, (pta-Bn)Cl, (pta-Me)(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>) ) komplexek jelenlétében. A foszfint nem tartalmazó [RuCl<sub>2</sub>(dmsó)<sub>4</sub>] és [(dmsó)<sub>3</sub>Ru(μ-Cl)<sub>3</sub>RuCl(dmsó)<sub>2</sub>] komplexek pedig egyáltalán nem katalizálják a reakciót (3. táblázat).

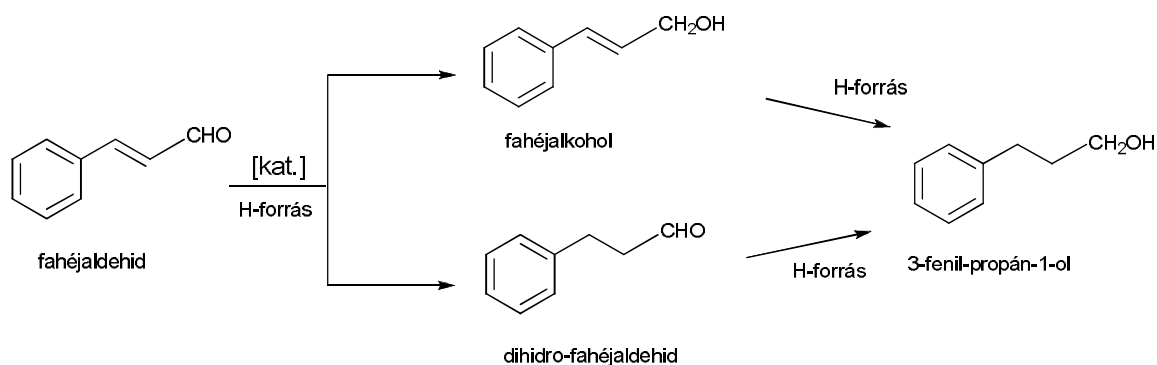
3. táblázat: A fahéjaldehid és a benzaldehid redukciója Na-formiát jelenlétében

katalizátor	benzaldehid	fahéjaldehid			
	benzil-alkohol (%)	konverzió (%)	fahéj-alkohol (%)	dihidro-fahéjaldehid (%)	3-fenil-propán-1-ol (%)
<i>transz</i> -[RuCl <sub>2</sub> (pta) <sub>4</sub> ]	92	30	30	-	-
" <i>in-situ</i> " <i>cisz</i> -[RuCl(H <sub>2</sub> O)(pta) <sub>4</sub> ] és <i>cisz</i> -[RuCl <sub>2</sub> (pta) <sub>4</sub> ]*	85	33	24	5	3
[RuCl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)(pta) <sub>3</sub> ]	99	55	55	-	-
[(pta) <sub>3</sub> Ru(μ-Cl) <sub>3</sub> Ru(pta) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	25	5	5	-	-
[RuCl <sub>2</sub> (dmsó) <sub>4</sub> ]	0	0	-	-	-
[(dmsó) <sub>3</sub> Ru(μ-Cl) <sub>3</sub> RuCl(dmsó) <sub>2</sub> ]	0	0	-	-	-
<i>cisz-cisz-transz</i> -[RuCl <sub>2</sub> (dmsó) <sub>2</sub> (pta) <sub>2</sub> ]	71	34	16	7	11
<i>cisz-cisz-transz</i> -[RuCl <sub>2</sub> (dmsó) <sub>2</sub> (pta-Bn) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	68	33	28	2	3
<i>cisz-cisz-transz</i> -[RuCl <sub>2</sub> (dmsó) <sub>2</sub> (pta-Me) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	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*- [RuCl<sub>2</sub>(pta)<sub>4</sub>] oldatának 20 perces megvilágítása során keletkeztek

Az utóbbi vegyületek hatástalanok a fahéjaldehid redukciójában is. Ebben a reakcióban a legaktívabbnak (mind konverzió, mind szelektivitás tekintetében) az általam előállított [RuCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(pta)<sub>3</sub>] bizonyult. A többi Ru-pta komplex aktivitása a következő sorrendet mutatta: [RuCl<sub>2</sub>(dmsó)<sub>2</sub>(pta-Me)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> > [RuCl<sub>2</sub>(dmsó)<sub>2</sub>(pta)<sub>2</sub>] > [RuCl<sub>2</sub>(dmsó)<sub>2</sub>(pta-Bn)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> > [RuCl<sub>2</sub>(pta)<sub>4</sub>]. A kétmagvú [(pta)<sub>3</sub>Ru(μ-Cl)<sub>3</sub>Ru(pta)<sub>3</sub>]Cl egyik aldehid átalakításában sem érte el az egymagvú Ru-pta komplexek aktivitását.

A fahéjaldehid redukciója során többféle vegyület képződhet, ezért a reakciók szelektivitását is vizsgáltam (17. ábra).

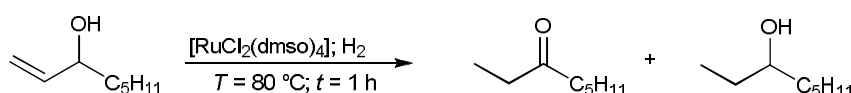


17. ábra: A fahéjaldehid hidrogénezése

Kimutattam, hogy a dmsó-t is tartalmazó Ru(II)-pta komplexek nemcsak a fahéjalkohol, de kis mértékben a dihidro-fahéjaldehid és a 3-fenil-propán-1-ol képződését is elősegítik. Ugyanez vonatkozik a *transz*-[RuCl<sub>2</sub>(pta)<sub>4</sub>]-ból fény hatására képződő *cisz*-[RuCl(H<sub>2</sub>O)(pta)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> és *cisz*-[RuCl<sub>2</sub>(pta)<sub>4</sub>] komplexekre is.

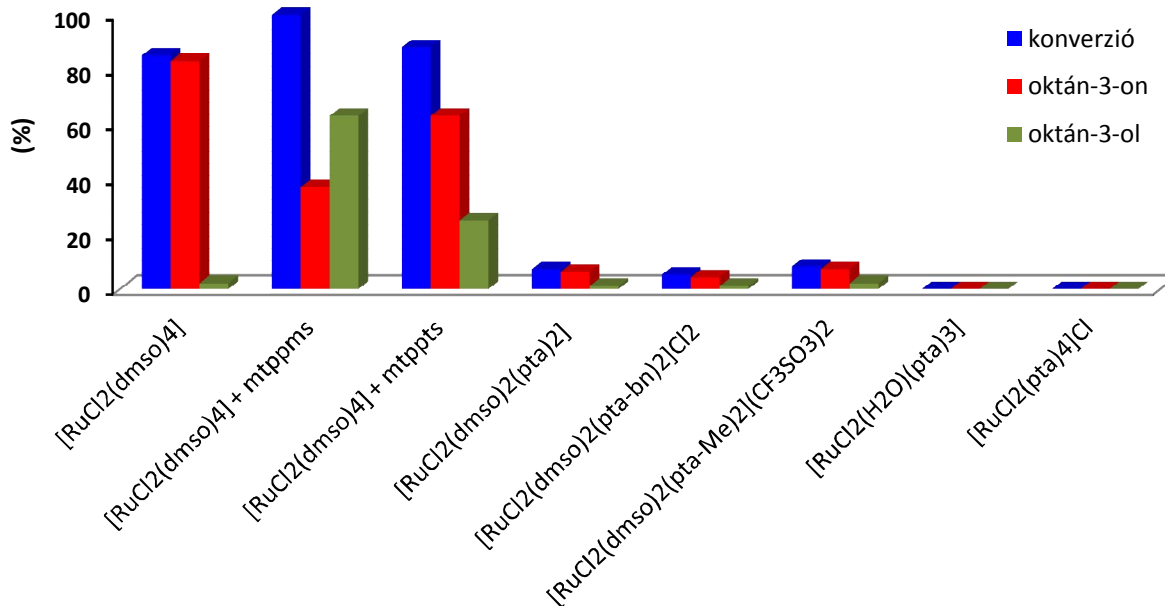
2./ Allil-alkoholok hidrogénezése/izomerizálása [RuCl<sub>2</sub>(dmsó)<sub>4</sub>] katalizátorral, illetve annak vízoldható foszfinokkal szubsztituált módosulataival

Megállapítottam, hogy a [RuCl<sub>2</sub>(dmsó)<sub>4</sub>] vizes oldata csak hidrogénforrás jelenlétében alakítja át az 1-oktén-3-olt ketonná. Az 1 bar nyomású H<sub>2</sub> jelenlétében azonban az oktán-3-on mellett kis mennyiségű hidrogénezett termék, oktán-3-ol is kialakul (18. ábra).



18. ábra: Az 1-oktén-3-ol átalakítása

Az átalakulás mértéke és a hidrogénezett termék aránya növelhető, ha az oldatokhoz szulfonált trifenilfoszfit (mtpms-Na, mtppts-Na<sub>3</sub>) is adunk.



**19. ábra:** Az 1-oktén-3-ol redox izomerizálása Ru(II)-dmsO komplexekkel

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

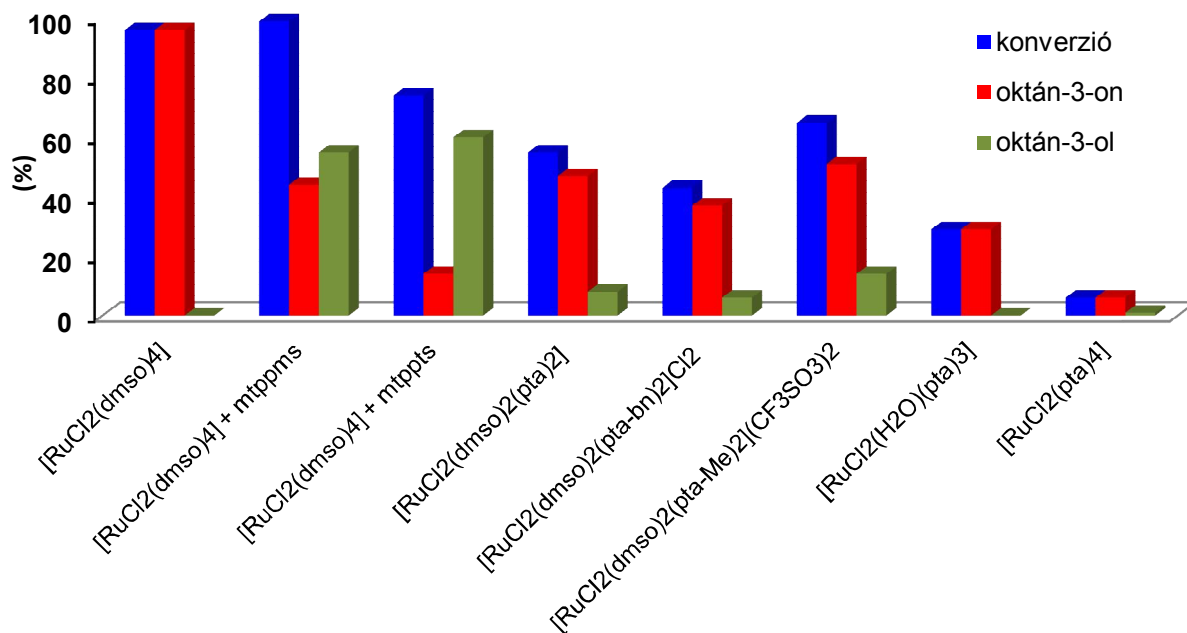
A  $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{L})_2]$  komplexek hatékonysága azonban csekély, a *transz*- $[\text{RuCl}_2(\text{pta})_4]$  és a  $[\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{pta})_3]$  pedig egyáltalán nem katalizálják a folyamatot (19. ábra).

Hidrogén helyett a szubsztrátummal ekvivalens mennyiségű Na-formiátot használva a  $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$  katalizátor jelenlétében kizárólag oktán-3-on képződik. Az átalakulás teljes a 20. ábrán feltüntetett körülmények között az 1-heptén-3-ol és 1-hexén-3-ol szubsztrátumokra vonatkozóan is, viszont az allil-alkohol szénláncának rövidülésével a konverzió (a szelektivitást megtartva) kis mértékben csökken.

Kimutattam, hogy a formiát mennyiségének növelésével sem következik be a keton redukciója. A reakció hőmérsékletfüggéséből megállapítottam, hogy  $T < 50 \text{ }^\circ\text{C}$ -on a reakció igen lassú: gyakorlatilag nem játszódik le.

Rámutattam arra, hogy a  $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$  katalizátort tartalmazó vizes oldat ismételt felhasználható miután elválasztottam a terméktől, de az aktivitás már a második ciklusban megfeleződik.

A foszfint is tartalmazó rendszerekben az izomerizált termék mellett megjelenik a telített alkohol is. A  $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$  és mtppps-Na oldatában kialakult „*in situ*” katalizátor kis mértékben bár, de a redukciót segíti elő jobban, mint az izomerizációt.



**20. 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 = mtpms, mtppts)

Végeredményben megállapítható, hogy a  $[\text{RuCl}_2(\text{dms})_2(\text{L})_2]$  komplexek sem szelektivitás, sem konverzió tekintetében nem érik el a  $[\text{RuCl}_2(\text{dms})_4]$  katalizátor teljesítményét, de jóval aktívabbak, mint a dmsó ligandumot nem tartalmazó  $[\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{pta})_3]$  és a reakciót csak alig katalizáló *transz*- $[\text{RuCl}_2(\text{pta})_4]$  (20. ábra).

## 4. Publikációs lista/List of Publications

*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. Kin. Catal. Let.* 95 (2008) 81-87

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

The dual role of *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dmsO)<sub>4</sub>] 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. Béneyi, 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. Béneyi, 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. elfogadva Ms. No. CEJC-D-13-00059R2*

*Előadások/Lectures:*

[1] **Udvardy A., Kathó Á.**

Szorbinsav hidrogénezése Rh- és Ru- komplexekkel

XLII. Komplexkémiai Kollokvium, 2007. május 23-25. Mátrafüred

[2] **Juhász P., Udvardy A., Bertók Á., Kathó Á.**

Foszfatríazaadamantán származékok Ru-komplexeinek előállítása és katalitikus alkalmazása

XLIII. Komplexkémiai Kollokvium, 2008. május 28-30. Siófok

[3] **Udvardy A., Kathó Á.**

Szorbinsav hidrogénezése Rh- és Ru- komplexekkel

XXXII. Kémiai Előadói Napok, 2007. október 27-29. Szeged

[4] **Bertók Á., Udvardy A., Kathó Á.**

Semleges és kationos félszendvics Ru(II) komplexek előállítása és katalitikus alkalmazásai

XLIV. Komplexkémiai Kollokvium, 2009, május 27-29. Siófok

[5] **Udvardy A., Béneyi A. Cs., Kathó Á.**

Vízoldható foszfinokat tartalmazó Ru(II)-dmsó komplexek képződése és katalitikus tulajdonságai

XLV. Komplex Kémiai Kollokvium 2010. május 26-28. Mátraháza

[6] **Udvardy A., Kathó Á.**

Vízoldható foszfinokat tartalmazó Ru(II)-dmsó komplexek képződése és katalitikus tulajdonságai

XXXIII. Kémiai Előadói Napok, 2010. október 25-27. Szeged

[7] **Udvardy A., Kathó Á.**

Fotokémiai reakciók vízoldható foszfinokat tartalmazó Ru-dmsó komplexekkel

MTA Tudomány Napja, Doktoranduszok Fóruma, 2010. november 4. Debrecen

[8] **Kathó Á., Bertók Á., Udvardy A., Szatmári I., Papp G., Torma K., S. Basu, Voronova K., Horváth H, Henrietta, A. Almássy, Czégéni Cs. E., Ősz K., Horváth H., Csajbók É., Joó F.:**  
Klórozott szénhidrogének redukív dehalogénezése

MKE 1, Nemzeti Konferencia, 2011. május 22-27, Sopron

[9] **A. Sipos, V. Stempfer, A. Udvardy, A. Cs. Bényei, H. Schmidhammer, G. Viola**  
Synthesis, structural characterization and antiproliferative activity of new noscopine derivatives

MTA Alkaloid- és Flavonoidkémiai Munkabizottsága Ülése 2012. május 14-15. Balatonalmádi

[10] **A. Udvardy, A. Cs. Bényei, Á. Kathó:**

*cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dms<sub>o</sub>)<sub>4</sub>]: Only a Ru(II)-source for synthesis of water-soluble Ru-phosphane complexes?

XLVII. Komplexkémiai Kollokvium, 2012. május 23-28. Mátrafüred

[11] **F. Joó, Cs. E. Czégéni, G. Papp, H. Horváth, K. Voronova, A. Udvardy, Á. Kathó**

Organometallic catalysis in water: an old wine in new bottle?

XXV. International Conference on Organometallic Chemistry, Lisboa, Portugal, 2012

[12] **Nagy E., Udvardy A., Kathó Á.**

N-Alkil-1,3,5-triaza-7-foszfáadamantán Ru(II)-komplexei és alkalmazásuk homogén és heterogén katalizátorként

XXXV. Kémiai Előadói Napok, 2012. október 29-31. Szeged

[13] **Horváth H., Szikszai D., Udvardy A., Joó F., Kathó Á.**

Alkinek katalitikus hidrogénezése új, vízoldható foszfint tartalmazó Ir(I)-kARBÉN komplexekkel

XXXV. Kémiai Előadói Napok, 2012. október 29-31. Szeged

[14] **Nagy E., Udvardy A., Kathó Á.**

N-Alkil-1,3,5-triaza-7-foszfáadamantán Ru(II)-komplexei és alkalmazásuk homogén és heterogén katalizátorként

XLVIII. Komplexkémiai Kollokvium, 2013. május 27-29. Mátraháza

*Poszterek/Posters:*

[1] **A. Udvardy, Á. Kathó**

Hydrogenation of sorbic acid catalyzed by Rh- and Ru phosphine complexes

Aquachem 3<sup>rd</sup> Annual Meeting Debrecen, Hungary 12-14 January, 2007.

[2] **Á. Kathó, P. Juhász, A. Udvardy**

Synthesis and Catalytic Properties of Ru(II)-Arene Complexes of Alkylated Phosphatriazaadamantanes

Advances of Organic Chemistry, Smolenice, Slovak Republic, September 16-20, 2007.

[3] **Á. Kathó, A. Udvardy, P. Juhász**

Phosphatriazaadamantane derivatives and their Ru-complexes in catalysis

16<sup>th</sup> Int. Symp. Hom. Catal., Florence, Italy 2008. Book of Abstracts, P-297.

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

Formation and catalytic properties of Ru(II)-dmsO complexes containing water-soluble phosphine ligands

10<sup>th</sup> International Symposium on Applied Bioinorganic Chemistry, Debrecen, Hungary 25 - 28 September, 2009.

[5] **Á. Bertók, A. Udvardy, Á. Kathó:**

Neutral and cationic half-sandwich Ru(II)-complexes with water-soluble phosphine ligands

10<sup>th</sup> International Symposium on Applied Bioinorganic Chemistry, Debrecen, Hungary 25 - 28 September, 2009.

[6] **A. Sipos, A. Udvardy, Á. Kathó, S. Antus, S. Berényi**

Transition Metals in the Synthesis of 10-Deoxyaporphines

10<sup>th</sup> International Symposium on Applied Bioinorganic Chemistry, Debrecen, Hungary 25 - 28 September, 2009.

[7] **Á. Bertók, A. Udvardy, Á. Kathó**

Neutral and cationic half-sandwich Ru(II)-complexes with water-soluble phosphine ligands

5<sup>th</sup> Flash Conference of ERA-Chemistry „Big Task Of Water - Building And Destroying Molecules In Water” Frauenwörth, Germany 18 - 22 October, 2009.

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

Formation and catalytic properties of Ru(II)-dmsO complexes containing water-soluble phosphine ligands

5<sup>th</sup> Flash Conference of ERA-Chemistry „Big Task Of Water - Building And Destroying Molecules In Water” Frauenwörth, Germany 18 - 22 October, 2009.

[9] **Á. Bertók, A. Udvardy, Á. Kathó**

Neutral and cationic half-sandwich Ru(II)-complexes with water-soluble phosphine ligands

2<sup>od</sup> Simposio Latinoamericano de Química de Coordinación y Organometálica, Maracaibo, Venezuela, 2009.

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



Formation and catalytic properties of Ru(II)-dmsO complexes containing water-soluble phosphine ligands

17<sup>th</sup> International Symposium on Homogeneous Catalysis (ISHC-17), Poznań, Poland, July 4<sup>th</sup> to 9<sup>th</sup>, 2010

[11] ***A. Udvardy, E. Nagy, Á. Kathó:***

Ru(II)-complexes of N-alkyl-1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane as homogenous and heterogenized catalyst

18<sup>th</sup> International Symposium on Homogeneous Catalysis Toulouse, France, 2012.

Book of Abstracts, P123

[12] ***A. Udvardy, E. Nagy, Á. Kathó***

Ru(II)-complexes of N-alkyl-1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane as homogenous and heterogenized catalyst

XVIII. Nemzetközi Vegyészkonferencia, Félixfürdő, 2012. november 22-25. Erdély 2012.

#### Köszönetnyilvánítás

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.

